COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 DÉCEMBRE 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OPTIQUE PHYSIQUE. — Justification du principe de Fermat sur l'économie du temps, dans la transmission du mouvement lumineux à travers un milieu hétérogène, d'ailleurs transparent et isotrope; par M. J. Boussinesq.

« I. Passons au cas où, dans le plan x=0 de la première couche hétérogène (¹), le déplacement transversal effectif se trouve incliné, partout où il n'est pas nul, d'un angle constant V sur le plan d'incidence, sa valeur y étant d'ailleurs de la forme $\frac{1}{\sqrt{l_0}} \psi'(t-my,y,z)$, avec ψ' ou, par suite, $f \psi' dt = \psi$, fonction arbitraire donnée, rapidement variable, de t-my et, lentement variable, de y,z. L'on aura évidemment, pour toutes les valeurs

⁽¹⁾ Voir le précédent Compte rendu, p. 859.

positives de x, φ égal à ψ sin V, dans l'expression $\frac{\varphi'}{\sqrt{\ell}}$ de ζ , mais égal à ψ cos V, dans l'expression analogue de δ , les valeurs de ψ et de ψ' étant, au point quelconque (x, y, z), et à l'époque t, celles quiexistaient, dans le plan même x = 0, au point d'où en émane la trajectoire, normale aux ondes, qui aboutit en (x, y, z), et à l'instant de départ de l'onde qui arrive actuellement en ce point (x, y, z).

Ainsi, les deux composantes notables ou sensibles, ζ , δ , des déplacements seront, en ne mettant en évidence dans ψ (1) que la variable principale,

(24)
$$\zeta = \frac{\sin V}{\sqrt{l}} \psi' \left(t - my - \int l \, dx \right), \quad \delta = \frac{\cos V}{\sqrt{l}} \psi' \left(t - my - \int l \, dx \right).$$

(1) Si l'on voulait faire figurer explicitement, dans les fonctions ψ' et ψ , toutes les variables dont elles dépendent, on pourrait, par exemple, appeler y_0 , z_0 les coordonnées y, z des divers points de la première couche hétérogène x=0, et t_0 les instants du passage ou du départ des ondes en ces points. Alors les valeurs initiales de ψ' ou de ψ , c'est-à-dire leurs valeurs dans cette couche, arbitraires et données, s'écriraient

$$\psi'(t_0 - m y_0, y_0, z_0), \quad \psi(t_0 - m y_0, y_0, z_0).$$

Or, de chaque point (y_0, z_0) du plan x=o émane un rayon ayant pour équations différentielles dz=o, $dy-\frac{m}{l}dx=$ o, ou pour équations intégrales

$$z = z_0, \qquad y - m \int_0^x \frac{dx}{l} = y_0.$$

De plus, chaque élément, dn, de ce rayon somme de ses projections dx et dy respectivement projetées elles-mêmes sur lui, ou exprimé par $\frac{l}{\sqrt{l^2+m^2}}\,dx+\frac{m}{\sqrt{l^2+m^2}}\,dy$, exige, pour être parcouru par les ondes, le temps $\frac{dn}{\omega}=\sqrt{l^2+m^2}\,dn$, c'est-à-dire simplement $l\,dx+m\,dy$; de sorte que la durée de parcours du rayon, jusqu'au point (x,y,z), est $m(y-y_0)+\int_0^x l\,dx$.

Ainsi, d'après les lois concrètes établies ci-dessus, les valeurs de ψ' et de ψ , en (x, y, z) et à l'époque t, sont les valeurs connues qu'avaient prises ψ' et ψ au point du plan x=0 ayant les coordonnées $y_0=y-m\int_0^x \frac{dx}{l}, \ z_0=z$, et à l'époque

$$t_0=t-m(y-y_0)-\int_0^x l\,dx,$$
 qui donne
$$t_0-my_0=t-my-\int^x l\,dx.$$

» II. Quant à leur petite composante longitudinale, formée par la superposition de celle, (17), qui correspond aux mouvements effectués dans des plans normaux au plan d'incidence, et des deux, (12) et (23), qui correspondent aux mouvements effectués parallèlement au plan d'incidence, elle se composera de deux parties distinctes, dues, l'une,

(25)
$$\epsilon = \frac{m(l^2 - m^2)}{(l^2 + m^2)^2} \frac{\partial \sqrt[t]{l}}{\partial x} \psi \left(t - my - \int l \, dx \right) \cos V,$$

à l'hétérogénéité du milieu, c'est-à-dire à la lente variation, avec x, du paramètre $l=\sqrt{\frac{1}{\omega^2}-m^2}$ ou de la vitesse ω de propagation; l'autre,

(26)
$$\varepsilon_i = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \sin V + \frac{\partial \psi}{\partial s} \cos V \right),$$

à la lente variation du déplacement transversal effectif $\sqrt{\zeta^2 + \delta^2}$ sur une même onde et à un même moment.

» Dans l'expression (26) de celle-ci, la quantité entre parenthèses est la somme des petites dérivées partielles de la fonction ψ suivant les deux sens respectifs de ∂z et de ∂s , multipliées par les cosinus directeurs sin V, cos V, relatifs à ces deux éléments rectilignes, d'un petit arc dS tiré, aussi dans la surface d'onde et à partir de (x, y, z), suivant la direction (positive) des déplacements sensibles totaux $\sqrt{\zeta^2 + \delta^2}$. La somme dont il s'agit représente par conséquent la dérivée de la fonction ψ suivant la propre direction du mouvement transversal; et l'on a

$$\epsilon_{i} = \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial S},$$

formule comprenant comme cas particuliers les deux précédentes (17), (23). C'est donc une loi générale, que le petit déplacement longitudinal ε_1

Les fonctions ψ' et ψ recevront donc les expressions, explicites en t, x, y et z,

$$\psi\left(t - my - \int_0^x l \, dx, \ y - m \int_0^x \frac{dx}{l}, \ z\right)$$

$$\psi\left(t - my - \int_0^x l \, dx, \ y - m \int_0^x \frac{dx}{l}, \ z\right),$$

la première étant la dérivée de la seconde par rapport à la variable $t-my-\int_0^x t\,dx$.

ne dépend à très peu près, dans un milieu isotrope, que du mode de variation, suivant leur propre sens, des déplacements transversaux effectifs.

» III. Mais laissons de côté les déplacements longitudinaux qui, étant du premier ordre de petitesse comme $\frac{\partial(l,\psi)}{\partial(x,y,z)}$, ne donnent lieu qu'à des vitesses vibratoires du même ordre et à des demi-forces vives d'ordre supérieur, c'est-à-dire négligeables dans notre théorie approchée. Ne nous occupons que du déplacement transversal, seul sensible, résultant des deux composantes ζ , δ , et qui, incliné partout, d'après (24), de l'angle V sur le plan d'incidence, a pour valeur $\frac{\psi'}{\sqrt{l}}$. La vitesse vibratoire est évidemment sa dérivée par rapport au temps, $\frac{\psi''}{\sqrt{l}}$; et elle a pour carré $\frac{\psi''^2}{l}$.

» Cela posé, considérant dans notre milieu transparent un rayon lumineux limité par des trajectoires orthogonales à toutes les surfaces d'onde, et d'une très petite section normale variable σ , évaluons la demi-force vive que charrie, le long de ce rayon, une onde quelconque, à laquelle nous attribuerons partout une épaisseur infiniment petite, $\omega d\tau$, telle, que cette onde emploie un petit temps constant donné, $d\tau$, à passer par un quelconque de ses points.

» Le rayon sera, par exemple, compris, d'une part, entre deux plans parallèles au plan d'incidence et distants de ∂z , d'autre part, entre deux petites surfaces cylindriques, de hauteur ∂z , normales au même plan et inclinées sur les xz de l'angle variable i d'incidence. Ces surfaces cylindriques coupant ainsi, toutes les deux sous le même angle i, chaque plan normal aux x, leur intervalle, ∂y , mesuré dans le sens parallèle aux y, sera constant; et leur espacement perpendiculaire ∂s , largeur variable du rayon, égalera, par suite, $\partial y \cos i$ ou $\frac{l \partial y}{\sqrt{l^2 + m^2}}$. La section σ , c'est-à-dire $\partial s \partial z$, du rayon, vaudra donc $\frac{l \partial y \partial z}{\sqrt{l^2 + m^2}}$. Par suite, l'élément d'onde, d'épaisseur $\omega d\tau$, à considérer dans ce rayon, aura le volume $\frac{l\omega \partial y \partial z d\tau}{\sqrt{l^2 + m^2}}$ ou $\frac{l \partial y \partial z d\tau}{l^2 + m^2}$.

» Dans l'évaluation de sa masse, regardons, à la manière de Fresnel, l'éther du corps comme plus dense que l'éther libre, ou assimilons à une surcharge inerte d'éther la matière pondérable, en tant qu'elle participe (faiblement) au mouvement vibratoire. Autrement dit, prenons comme densité du milieu vibrant le quotient, $\frac{\mu}{\omega^2}$ ou $\mu(l^2+m^2)$, du coefficient

d'élasticité μ de l'éther libre par le carré de la vitesse ω de propagation. La masse vibrante à considérer, produit de cette densité par le volume ci-dessus, sera donc simplement $l\mu \partial y \partial z d\tau$, ou proportionnelle à l; et, le carré de sa vitesse étant $\frac{\psi''^2}{l}$, elle aura pour demi-force vive le produit

(28)
$$\frac{4}{2}\mu\psi^{\prime\prime 2}\,\partial y\,\partial z\,d\tau.$$

Or celui-ci est, le long du rayon quelconque suivi, fonction uniquement de la variable principale τ : il reste donc constant durant toute la propagation de l'onde considérée, que définit une valeur particulière de τ .

- » Ainsi, la proportionnalité inverse, à \sqrt{l} , du déplacement vibratoire qu'apporte chaque onde aux divers points d'un même rayon quelconque, signifie simplement que la demi-force vive possédée par tout élément d'une onde, au départ de celle-ci dans le milieu, se transmet intégralement avec l'onde même, le long du rayon mené à partir de cet élément et normal aux positions successives de l'onde.
- » Cette loi, établie pour le cas de vibrations sensiblement rectilignes polarisées, s'étend d'elle-même au pinceau résultant de la superposition de deux autres de même direction, polarisées respectivement dans deux azimuts rectangulaires, comme il arrive quand il s'agit de lumière naturelle. Et alors les deux pinceaux continuent à cheminer ensemble ou à n'en faire qu'un, nos formules ne faisant nullement, dans un milieu isotrope, dépendre la direction des ondes de celle du mouvement vibratoire dans leur plan, ni, par suite, le sens des rayons, de leur mode de polarisation.
- » IV. Maintenant que nous savons comment progresse, dans un milieu transparent à couches isotropes planes et parallèles, le mouvement excité par un pinceau de lumière parallèle qui y pénètre, il nous est facile d'obtenir les lois élémentaires de la transmission d'un pareil pinceau dans un milieu à couches courbes et non parallèles. Jusqu'à des distances de quelques longueurs d'onde tout autour d'un point assigné quelconque (x, y, z), la vitesse de propagation ω y sera, très sensiblement, la même que si les surfaces $\omega = \text{const.}$ s'y trouvaient être des plans parallèles au plan tangent, en (x, y, z), de la véritable surface équiréfringente qui y passe, et que l'on eût, en (x, y, z), les valeurs tant de ω que des dérivées partielles premières $\frac{\partial \omega}{\partial (x, y, z)}$ données pour ce point. Donc la propagation du mouvement vibratoire s'y fera aussi de même, à très peu près, y compris notamment les changements de direction du pinceau lumineux dus à l'existence de ces dérivées de ω .

- » Il est vrai que le pinceau, en arrivant sur la première des couches planes et parallèles ainsi considérées et substituées fictivement aux couches courbes $\omega={\rm const.}$, ne viendra pas d'une région homogène, comme nous l'avions admis, pour fixer les idées, dans notre analyse. Mais, cette analyse même montrant que le pinceau conserve, après avoir traversé des couches hétérogènes, sa nature de pinceau parallèle, ou, en d'autres termes, que les ondes y prennent seulement des courbures insensibles et que le mouvement transversal, s'il était polarisé au départ, reste polarisé, les ébranlements se produiront très sensiblement, à l'entrée des couches planes et parallèles dont il s'agit, comme nous l'avons supposé dans nos calculs.
- » V. L'axe du pinceau, dévié dans le plan d'incidence quand les surfaces équiréfringentes sont planes et parallèles, le sera donc encore, presque entièrement, dans ce plan. Autrement dit, le plan osculateur du rayon lumineux coïncidera avec le plan d'incidence, ou plan que déterminent le rayon, à son arrivée sur une surface équiréfringente $\omega = \text{const.}$, et la normale à cette surface. Ainsi, le plan osculateur du rayon lumineux sera partout normal à la surface $\omega = \text{const.}$ traversée.
- » De plus, le changement de direction du rayon sur un petit trajet dn étant, à très peu près, le même que dans le milieu à plans parallèles équiréfringents, l'angle de contingence correspondant du rayon, que j'appellerai \(\Delta \) (en le comptant positivement quand le rayon s'écartera de la normale aux surfaces équiréfringentes traversées), pourra s'évaluer par la formule qui le donnerait dans l'hypothèse de tels plans parallèles. Or cette formule est m = const., ou $\frac{\sin \iota}{m} = \text{const.}$, ι désignant les angles faits avec la normale, en (x, y, z), à la surface $\omega = \text{const.}$ qui y passe, par divers éléments successifs du rayon, et, &, les vitesses respectives de propagation de la lumière sur ces éléments. Prenons donc, pour l'un d'eux, celui qui perce, en (x, y, z), la surface donnée $\omega = \text{const.}$, et soit i l'angle correspondant d'incidence, ou angle de l'élément (prolongé) avec la normale à cette surface, sur laquelle ω désignera la vitesse de propagation. Un second élément sera pris à la distance dn après le premier, là où ω est devenu $\omega + d\omega$ et où le rayon, ayant tourné de Δ , fait l'angle $i + \Delta$ avec la même normale. La relation m = const. donnera ainsi, sauf erreurs négligeables de l'ordre de dn^2 ou de $d\omega^2$.

(29)
$$\frac{\sin i}{\omega} = \frac{\sin(i+\Delta)}{\omega+d\omega} = \frac{\sin i + (\cos i)\Delta}{\omega+d\omega} = \frac{(\cos i)\Delta}{d\omega},$$

c'est-à-dire

(30)
$$\Delta = \frac{d\omega}{\omega} \tan g i,$$

formule différentielle fondamentale, bien connue, des réfractions atmosphériques.

» VI. Les déviations élémentaires des rayons lumineux se calculeront donc par la loi de Descartes ou des sinus, exactement comme si les surfaces équiréfringentes étaient des surfaces de séparation de couches homogènes ou produisaient des réfractions proprement dites. Or Fermat a obtenu, comme on sait, les vraies lois de la réfraction, en admettant comme point de départ, et en exprimant analytiquement, que la lumière obéit, dans sa propagation, au principe de l'économie du temps, c'est-à-dire que tout rayon suit, entre deux quelconques de ses points, le trajet y assurant au mouvement lumineux la transmission la plus rapide, eu égard aux vitesses ω qu'impose la nature des milieux traversés.

» Par conséquent, cette belle loi de minimum ou d'épargne, révélée à Fermat par une inspiration de génie, se trouve ici justifiée, du moins pour le cas d'isotropie, en ce qui concerne le trajet des rayons lumineux à travers un milieu de réfringence graduellement variable. Tant dans ce phénomène que lorsqu'il y a rupture brusque des rayons à la surface séparative de deux milieux, la presque totalité du mouvement est propagée suivant les voies qui assurent au trajet la plus grande économie possible

de temps.

» Il doit y avoir une raison générale, sans doute à la fois métaphysique et mathématique (suivant le point de vue d'où on l'envisage), mais qui nous échappe encore, pour que les transmissions qui se font par ces voies soient les seules, ou soient seules efficaces. Serait-ce, en quelque manière, parce que, de tous les mouvements partis en même temps, ceux qui arrivent les premiers quelque part résulteraient d'impulsions incomparablement plus nombreuses, et à résultante incomparablement plus intense, que ceux qui, isolés, arrivent ultérieurement, à raison de ce fait capital, signalé par Képler, que les fonctions pourvues d'un minimum ou d'un maximum restent bien plus longtemps dans son voisinage que dans celui de toute autre de leurs valeurs? Des considérations d'une telle nature expliqueraient-elles synthétiquement la transmission quasi intégrale, suivant la normale, de la force vive d'un élément d'onde, circonstance principale de la propagation dans les milieux isotropes? »

PHYSIQUE. — Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium; par M. Henni Becquerel.

- « On sait qu'après avoir découvert et préparé des substances radioactives dont le rayonnement est considérablement plus intense que celui de l'uranium, M. et M^{me} Curie ont reconnu les premiers que ce rayonnement excitait la fluorescence du platinocyanure de baryum. M. et M^{me} Curie ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition quelques milligrammes de chlorure de baryum radifère extrêmement actif, j'ai pu étudier l'action du rayonnement de cette matière sur diverses substances phosphorescentes.
- » Ces substances ont été celles qui ont servi autrefois aux travaux de mon père, et plus tard aux miens. Je citerai notamment diverses préparations de sulfures de calcium et de strontium, très lumineuses sous l'action de la lumière, des minéraux, tels qu'un rubis, un diamant, une variété de spath calcaire manganésifère, divers échantillons de fluorine, et de la blende hexagonale très phosphorescente préparée par M. H. Sainte-Claire Deville. Ces substances étaient pour la plupart réduites en poudre et collées sur des feuilles très minces de mica.
- » Lorsqu'on se place dans l'obscurité, et qu'on approche ces substances à quelques millimètres de distance du corps radiant, en évitant l'interposition de toute autre matière que l'air, on reconnaît que la plupart deviennent lumineuses. Celles dont le spectre d'excitation (') est formé de rayons lumineux, telles que le rubis et le spath calcaire précités, ne deviennent pas phosphorescentes. Au contraire, celles des substances qui s'illuminent dans les rayons ultra-violets, ou sous l'influence des rayons de Röntgen, deviennent généralement lumineuses sous l'influence du rayonnement du radium.
- » On observe cependant des différences profondes dans les effets de ces deux rayonnements. Ainsi l'échantillon de diamant qui a servi dans ces expériences et qui est vivement lumineux sous l'action du radium, ne devient pas lumineux avec le rayonnement du tube focus que j'ai employé, en l'entourant d'un papier noir. Le sulfate double d'uranium et de potassium est plus lumineux que la blende hexagonale, sous l'influence des

⁽¹⁾ Voir en particulier Comptes rendus, t. LXIX, p. 994; 1869.

rayons X; il l'est moins avec le radium; le sulfure de strontium lumineux vert est vivement excité par les deux rayonnements; le sulfure de calcium lumineux bleu, au bismuth, est à peine excité par les rayons X, alors qu'il devient lumineux lorsqu'on l'approche du sel radifère. Je me borne à ces exemples que l'on pourrait multiplier.

» Afin d'avoir des données plus précises sur les intensités relatives des effets lumineux ainsi observés, j'ai établi la disposition photométrique suivante : le chlorure de barvum radifère est placé sur un support mobile, muni d'une vis micrométrique qui lui permet de s'abaisser ou de s'élever de hauteurs connues; au-dessus est disposée, sur un support fixe, la substance phosphorescente, collée sur une lame de mica ou de verre, la face tournée du côté de la matière active. A côté de la substance phosphorescente étudiée, on projette par réflexion, sur une bande de papier blanc, l'image d'une source lumineuse d'intensité constante, obtenue au travers d'une lentille munie d'un diaphragme variable, à œil de chat; en faisant varier la surface de l'ouverture on fait varier l'intensité de l'image proportionnellement à cette surface, et l'on mesure cette intensité après l'avoir rendue autant que possible égale à celle de la substance phosphorescente. La source lumineuse était un petit rectangle de verre dépoli, éclairé soit par une lampe carcel, soit par un bec Auer. Des verres colorés permettaient de donner à l'image une teinte voisine de celle des lueurs phosphorescentes.

» En plaçant diverses substances à 6^{mm} environ au-dessus de la matière active, on a eu pour les intensités relatives les nombres suivants :

	Affaiblissement au travers du papier noir.						
Blende hexagonale	13,36	0,04					
Platinocyanure de baryum	1,99	0,05					
Diamant	1,14	0,01					
Sulfate double d'uranium et de potassium	1,00	0,31					
Fluorure de calcium (chlorophane verte)	0,30	0,02					

- » Ces nombres ne sont pas des valeurs caractérisant d'une manière absolue les substances dénommées; ils sont relatifs aux écrans phosphorescents tels qu'ils ont été préparés; l'intensité varie avec la densité de la couche pulvérulente.
- » On a fait ensuite mouvoir la vis micrométrique du support de manière à éloigner la matière active à diverses distances de la substance phosphorescente. Afin d'éliminer la lumière émise par la matière active elle-même, la substance phosphorescente étudiée reposait sur une feuille mince d'alu-

minium battu, repliée en double sur elle-même. Dans ces conditions on a obtenu, pour l'effet produit par les radiations qui traversent la double feuille d'aluminium, les intensités suivantes :

Distances.		Platinocyanure de baryum.	Diamant.		Sulfate double d'uranium et de potassium.						
d.	d^{-2} .	î.	i. i.	d.	i.	d^{-2} .					
6,3	I .	1	I	5,6	Perint Perint	I					
8,5	0,549	0,480	0,543	7,8	0,556	0,515					
11,5	0,299	0,262	0,262	10,8	0,267	0,268					
13,5	0,217	0,167	0,167	12,8	0,175	. 0,191					

» On voit par ces nombres que l'intensité varie un peu plus vite que la raison inverse du carré de la distance à la matière active, ce qui indique une absorption par l'air. Cette absorption est différente pour le rayonnement particulier qui excite chaque substance.

» Le support fixe était disposé de façon qu'on pût interposer entre la source radiante et les corps phosphorescents des écrans de diverse nature. On constate alors que les mêmes écrans affaiblissent très inégalement la phosphorescence des diverses substances.

» La dernière colonne du premier Tableau ci-dessus indique l'affaiblissement de phosphorescence des diverses substances lorsque les rayons qui les excitent ont traversé une feuille de papier noir. Parmi les séries de mesures obtenues, je citerai la suivante, pour laquelle les substances phosphorescentes étaient à 6^{mm} environ au-dessus de la matière active, et reposaient soit sur une feuille double d'aluminium battu, soit sur une feuille de papier noir.

	et de potassium au travers					
Écrans				Distinguish	120	1.
Nature.	Épaisseur.	Blende hexagonale.	Diamant.	Platinocyanure de baryum.	de' l'aluminium.	du papier noir.
Aluminium battu.	Feuille double.	0,914	0,966	0,853	0,996	0,999
Mica	o,025	0,0756	0,0289	0,0784	0,417	0,772
Papier noir	0,068	0,0384	0,0108	0,0713	0,387	0,890
Aluminium	0,098	0,0275	0,0055	0,0561	°'»	0,637
Verre	0,140	0,0263	0,0046	0,0445	0,241	0,613
Ébonite	0,738	»	0,0009	0,0137	0,111	0,316
Cuivre	0,090	0,0148	0,0000	0,0137	0,117	0,325

» Ce Tableau, ainsi que d'autres analogues que j'ai pu dresser, montre

une absorption relative inégale, par un même écran, du rayonnement qui excite la phosphorescence des diverses substances. On peut interpréter ce résultat en admettant que chaque substance est excitée par un rayonnement particulier, comme cela se produit avec les rayons lumineux, et l'on en conclut que le rayonnement de la source radiante se compose de rayonnements de diverses natures, caractérisés par leur absorption et analogues aux radiations de diverses longueurs d'onde d'un faisceau de lumière blanche.

» Parmi les effets de phosphorescence observés, un des plus curieux est la persistance considérable de la phosphorescence excitée par le radium dans certains minéraux, et en particulier dans la fluorine. La phosphorescence de la fluorine reste observable pendant plus de vingt-quatre heures après que l'influence du radium a cessé.

» Les divers échantillons de fluorine que j'ai réunis autrefois pour mes recherches sont des corps qui, exposés à la lumière du jour ou au soleil, puis examinés dans une chambre noire, sont faiblement phosphorescents. Si on les expose à la lumière de l'arc électrique, ils deviennent beaucoup plus lumineux, et conservent une phosphorescence appréciable pendant des heures entières. Le même effet est encore produit lorsqu'on fait éclater très près de la fluorine la décharge d'une bouteille de Leyde. Il est très remarquable que le rayonnement du radium produise un effet presque aussi intense.

» On doit rapprocher ce phénomène de celui qui a été observé par M. Crookes, puis par mon père (¹), sous l'influence des rayons cathodiques, dans un tube à gaz raréfié; la persistance de matières qui s'éteignent assez lentement dans le phosphoroscope est considérablement augmentée; la phosphorescence des substances qui s'éteignent très vite, comme les sels d'urane ou les platinocyanures, ne présente pas de persistance observable autrement qu'au phosphoroscope. Dans les expériences précitées, mon père avait reconnu que le spath-fluor blanc se colore rapidement en violet sous l'influence des rayons cathodiques; le même effet avait été observé en 1832 par M. Perseal (²), sous l'influence de l'étincelle électrique. Le rayonnement du radium ne m'a encore rien montré de semblable au travers de la feuille de mica qui supportait les fragments de

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CI, p. 205; 1895.

⁽²⁾ Ann. de Chim. et de Phys., t. XLIX, p. 337 et 346; 1832.

fluorine influencés. Ces faits doivent cependant être de la même nature que la coloration violette du verre sous l'influence du radium, signalée récemment par M. et M^{me} Curie.

- » L'influence des radiations du radium sur la phosphorescence par la chaleur a donné lieu à un résultat intéressant. On sait que la fluorine naturelle est phosphorescente par la chaleur. Si on l'échauffe, elle rend sous forme lumineuse l'énergie qu'elle a emmagasinée depuis l'époque de sa formation, et qu'elle aurait conservée indéfiniment si elle n'avait pas été échauffée. Cette élévation de température la rend impropre à devenir de nouveau lumineuse par une calcination ultérieure. Un grand nombre de minéraux et toutes les substances phosphorescentes présentent cette propriété.
- » Dessaignes, en 1809, avait observé qu'en faisant éclater une étincelle très près des corps calcinés et rendus inactifs on leur rendait la faculté d'être de nouveau phosphorescents par la chaleur, soit immédiatement, soit à une époque ultérieure quelconque. L'action prolongée des rayons violets et ultra-violets produit le même effet (¹). J'ai eu occasion de montrer (²) que, dans la phosphorescence par la chaleur, la lumière émise est identique, comme composition, à celle que l'on observe avec le phosphoroscope sous l'influence de la lumière. Pour la fluorine, en particulier, le spectre de la lueur émise se compose des mêmes raies et bandes, qui apparaissent et persistent dans un ordre révélant la plus ou moins grande rapidité d'extinction, ou la plus ou moins grande capacité lumineuse de substances diverses existant dans le minéral.
- » Avec la fluorine verte, qui a servi aux expériences décrites plus haut, lorsque l'étincelle rend au cristal inactif une énergie nouvelle, l'émission lumineuse est la même qu'au phosphoroscope. On remarque toutefois la prédominance d'une lueur continue, verte et bleue, avec deux maxima $\lambda(530-510)$ et $\lambda(488-480)$. On reconnaît au phosphoroscope que cette lueur a une durée de persistance plus grande que celle des autres bandes, mais qu'elle est plus lente à atteindre son intensité maximum.
- » On a soumis à l'influence du radium, en les plaçant sur une lame mince de mica, à quelques millimètres au-dessus de la matière active, des fragments de fluorine préalablement calcinés et rendus inactifs. Ces fragments

⁽¹⁾ Ed. Becquerel, La Lumière, t. I, p. 51.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. CXII, p. 557; 1891.

qui deviennent instantanément lumineux redeviennent rapidement capables de rendre, quand on les échauffe, une lumière identique à celle qui est provoquée par l'étincelle électrique avec prédominance de l'éclat de la bande 531-478 signalée ci-dessus.

- » Déjà, en 1897, M. Borgman (') avait pu manifester avec les rayons de l'uranium un effet de thermo-luminescence sur des mélanges de sulfate de potasse et de sulfate de manganèse.
- » Je terminerai ce résumé en signalant l'indépendance entre les effets de phosphorescence et le phénomène découvert le mois dernier par M. et M^{me} Curie, le pouvoir temporaire de rendre l'air conducteur, communiqué aux corps soumis à l'influence du radium.
- » J'ai pu vérifier qu'un grand nombre de corps subissent cette influence et déchargent à distance les corps électrisés; ces corps influencés placés sur une plaque photographique, soit directement s'ils ne sont pas phosphorescents, soit sur du papier noir, n'ont produit aucune action. L'effet paraît donc être différent de celui que j'avais signalé il y a quelques mois (²). Ces substances, lorsqu'on les échauffe, perdent leur activité.
- » Le sulfate double d'uranium et de potassium n'a pas paru subir cette influence. Après une exposition de plusieurs jours à l'action du radium, il n'a pas manifesté de variation appréciable, soit dans son pouvoir de rendre l'air conducteur, soit dans son action sur une plaque photographique.
- » La fluorine, soumise à l'action du radium, s'est comportée comme très active pour rendre l'air conducteur; on peut faire disparaître cette propriété par un lavage à l'eau, sans modifier sensiblement la phosphorescence persistante acquise par le cristal sous l'influence du radium.
- » Les faits qui viennent d'être exposés apportent de nouvelles preuves à la réalité d'une émission continue d'énergie par les corps radio-actifs; ils mettent, de plus, en évidence l'existence, dans cette émission, de radiations particulières caractérisées par leur absorption élective, et présentant entre elles des différences du même ordre que les radiations lumineuses de diverses longueurs d'onde et les rayons X secondaires de M. Sagnac.

⁽¹⁾ Journal de Physique, 3° série, t. VII, p. 671.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 771; mars 1899.

THERMOCHIMIE. — Sur les radicaux métalliques composés : dérivés du mercure; par M. Berthelot.

- « J'ai mesuré la chaleur de formation de trois radicaux dérivés du mercure : le mercure diméthyle, le mercure diéthyle, le mercure diphényle.
- » Ces produits ont été fournis par Kahlbaum; le mercure diméthyle, liquide, et le mercure diphényle, cristallisé, étaient purs d'après leur analyse. L'échantillon de mercure diéthyle liquide, au contraire, renfermait seulement C = 16,8 au lieu de 18,6; il contenait un excès de mercure et un composé iodé. Redistillé à point fixe (161°), il a laissé séparer une goutte de mercure liquide. Le composé distillé offrait cette fois une composition exacte.

	Trouvé.	Calculé.
C	18,65	18,61
H	3.03	3,88

- » La combustion dans la bombe s'opère bien avec les radicaux éthylique et phénylique. Le radical méthylique, trop pauvre en carbone, a exigé l'intervention d'une petite dose de camphre. Il se forme dans ces combustions, comme il arrive en général, quelques centigrammes d'acide azotique, qui se trouve changé en un azotate mercureux; on a tenu compte dans le calcul de cette correction, faible d'ailleurs. Après chaque combustion, il est nécessaire de débarrasser par l'acide azotique les pièces intérieures de platine de la bombe du mercure qui s'y trouve condensé.
 - » Voici les résultats de ces combustions :
 - » MERCURE DIMÉTHYLE, (CH³)² Hg liquide = 230.
 - » Chaleur de combustion pour 1gr: 1867,6 et 1876,6. Moyenne 1872^{cal},1.

 » pour 1 mol.: 430^{cal},8 à v. c.; 431,8 à p. c.
 - » Formation par les éléments, $2C + 3H^2 + Hg : -36^{cal}$, 2.
 - » Mercure diéthyle, $(C^2H^5)^2Hg$ liquide = 258.
 - » Chaleur de combustion pour 1gr: 2850,6 et 2836,0. Moyenne 2843cal, 3.

 » pour 1 mol.: 733cal, 6 à v. c.; 735,0 à p. c.
 - » Formation par les éléments, $4C + 5H^2 + Hg : -12^{cal}, 8$.
 - » MERCURE DIPHÉNYLE, (C⁶ H⁵)² Hg cristallisé = 364.
 - » Chaleur de combustion pour 1gr: 4423,4 et 4411,7. Moyenne 4417^{cal},5.

 » pour 1 mol.: 1563^{cal},8 à v. c.; 1565,3 à p. c.
 - » Formation par les éléments, $2C^6 + 5H^2 + Hg : -88^{cal}, 5$.
- » Toutes ces chaleurs de formation sont négatives, c'est-à-dire que les radicaux mercuriels composés renferment un excès d'énergie, de même

que les radicaux acétylométalliques; excès susceptible d'expliquer leur rôle de radicaux et leur aptitude à se combiner à la façon des corps simples. J'ai montré ailleurs comment ce caractère rendait compte de l'aptitude singulière de l'acétylène à se transformer et à entrer en combinaison, et ces considérations sont également applicables aux radicaux mercuriels.

» Si nous nous bornons d'abord à comparer la chaleur de formation des radicaux entre eux, nous obtenons des différences de l'ordre de grandeur de celle qui existe entre les dérivés de même fonction, appartenant aux séries méthylique, éthylique, phénylique. Soit d'abord la différence entre le mercure diéthyle et le mercure diméthyle (36,8—12,8) = 24,0 ou 12,0 × 2 pour une double différence homologue 2CH², valeur un peu plus forte que la moyenne générale 5,8. Un excès analogue peut être observé dans un certain nombre de circonstances, particulièrement lorsque l'on compare les premiers termes des séries, rapportés au même état physique :

Entre les acides malonique et oxalique cristallisés, on a.. +16,1 Entre la toluidine (ortho) et l'aniline liquides........... +17,1 Entre l'éthylamine et la méthylamine gazeuse............ +10,1

D'autre part, entre les radicaux mercuriels, phénylique et méthylique, l'écart, soit 26, $5 + \frac{F}{2}$ pour CH³ — C⁰H⁵ (¹), en les rapportant au même état physique, est à peu près le même que pour les autres fonctions, car on a

	Cal
Carbures: CH4 — C6 H6 état gazeux	+30,2
Alcool-phénol CH+O — C6HOO état liquide	+ 29,1
Alcools C ² H ⁶ O — C ⁷ H ⁸ O alcool benzylique liquide	+31,7
Acides C ² H ⁴ O ² — C ⁷ H ⁶ O ² état solide	+25,5

Les relations entre les radicaux mercuriels composés sont donc du même ordre de grandeur qu'entre les autres composés appartenant à d'autres fonctions.

Les rapprochements suivants sont plus intéressants.

» Voici quelques chiffres, destinés à comparer les combinaisons de l'hydrogène et celle du mercure avec les radicaux hydrocarbonés, et qui

⁽¹⁾ F représentant la chaleur de fusion du mercure diphényle.

montrent toute l'étendue de la différence entre les dérivés de ces deux éléments:

» Des observations semblables peuvent être faites, en comparant les combinaisons du mercure avec les radicaux hydrocarbonés mercuriels. D'une part, en effet, ces derniers, comme on vient de le voir, sont tous endothermiques, tandis que

On voit par là pourquoi la réunion des carbures au métal exige le concours de réactions indirectes, c'est-à-dire de doubles décompositions, fournissant l'énergie complémentaire nécessaire pour rendre la combinaison possible. »

THERMOCHIMIE. — L'acide lactique; par MM. Berthelot et Delépine.

- « L'acide lactique est l'un des corps les plus importants en Chimie organique et physiologique. Cet acide et ses dérivés azotés et autres jouent un rôle essentiel dans les études relatives à la chaleur animale. Cependant ses chaleurs de formation et de combustion sont imparfaitement connues, n'ayant été déterminées que par un calcul indirect, et par une relation numérique approximative, déduite des données obtenues, non sur l'acide ou sur ses sels, mais sur son éther. C'est ce qui nous a décidés à en reprendre l'étude thermochimique. Nous l'avons fait par trois voies différentes, au moyen du lactate d'argent, au moyen du lactate de zinc et au moyen du lactide, anhydride fort important, car il constitue avec le glycolide les prototypes des anhydrides d'acides alcools.
- » Les lactates de zinc et d'argent sont particulièrement indiqués pour ce genre d'étude : d'une part, à cause de la facilité avec laquelle on les

obtient anhydres et, d'autre part, parce que leur combustion laisse pour l'un un métal pur, l'argent, pour l'autre un oxyde bien défini; ce qui n'arriverait ni pour les sels des métaux formant plusieurs oxydes, ni pour les métaux dont les oxydes demeurent, après combustion, sous forme de carbonates basiques, ou hygrométriques.

I. - LACTATE D'ARGENT.

- » Ce sel a été préparé avec l'acide lactique et l'oxyde d'argent. Il est nécessaire de dire d'abord comment l'acide a été purifié.
- » L'acide lactique blanc, que le commerce fournit aujourd'hui, contient une certaine dose d'anhydride ou plutôt d'acide dilactique; c'est ce que nous avons constaté sur notre échantillon (Kahlbaum). Une quantité de ce corps étant pesée exactement et dissoute dans 50 fois son poids d'eau froide, à 15°, 7, a dégagé, pour une molécule

$$C^3 H^6 O^3 \dots + 1^{cal}, 12.$$

Valeur probablement un peu forte, l'acide renfermant environ un sixième d'anhydride, d'après les résultats qui suivent.

» En effet, la liqueur, traitée par une proportion équivalente de potasse, a dégagé immédiatement

mais le dégagement de chaleur se prolonge ensuite d'une façon lente et indéfinie. Au bout de cinq minutes, il s'élevait à

$$+11,96.$$

- » Pour atteindre le terme de la transformation, il faut faire bouillir pendant une demi-heure la dissolution aqueuse d'acide lactique, ou bien l'abandonner à elle-même pendant un temps considérable. On obtient ainsi la valeur normale +13,5, déjà constatée par l'un de nous.
- » L'emploi d'un excès considérable de potasse accélère cette transformation.
- » Nous avons observé sur l'acide glycérique, C² H⁰ O⁴, autre acide monobasique à fonction alcoolique, des phénomènes analogues.
- » L'acide déshydraté par simple évaporation a fourni immédiatement, avec un seul équivalent de soude, NaOH étendue, une chaleur de neutralisation apparente égale à

laquelle s'est élevée au bout de quelques minutes à

$$+13.1.$$

et par l'addition d'un deuxième équivalent, Na OH étendue, à

$$+13,4.$$

- » On sait qu'en général les acides alcools ont beaucoup de tendance à former des anhydrides spéciaux, désignés sous le nom de *lactones*, et cette circonstance a dû amener plus d'une erreur dans leur étude chimique et thermique. Dans le cas de l'acide lactique, une déshydratation partielle se produit très aisément, comme l'ont constaté M. Wislicenus (*Annalen der Liebig*, t. 164, p. 181) et M. J.-A. Muller (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3° série, t. XV, p. 1206; 1896).
- » Cette circonstance se traduit dans la formation des sels. En effet, si l'on opère la neutralisation de l'acide lactique immédiatement après l'avoir dissous, ces sels sont parfois mélangés avec des produits moins riches en métal, probablement des dilactates, ainsi que nous l'avons reconnu notamment sur le sel d'argent.
- » Pour obtenir des lactates purs, il est nécessaire, comme on vient de le dire, de faire bouillir la dissolution aqueuse récemment préparée au moyen de cet acide concentré. C'est avec un semblable acide, après refroidissement, que nous avons préparé le lactate d'argent à froid, au moyen de l'acide et de l'oxyde d'argent. On a concentré la liqueur dans le vide, à la température ordinaire et dans l'obscurité, afin de prévenir toute décomposition. Le sel cristallise à un certain degré de concentration des liqueurs. C'est un hydrate; on l'a privé d'eau en le séchant à l'étuve vers 80°, pendant trois heures, dans l'obscurité.
 - » Analyse: Ag = 54,72; 54,77. Calculé: 54,75.
 - » Chaleur de dissolution: (1 p. + 40 p. eau, à 12°). 2^{cal}, 05.
- » Chaleur de neutralisation. On l'a mesurée par voie indirecte, en précipitant l'argent du sel dissous par l'acide chlorhydrique étendu

» D'où résulte

$$2~C^3\,H^6\,O^3$$
 étendu + Ag² O = $2~C^3\,H^6\,Ag\,O^3$ dissous + H² O..... +8°al, 2

» Chaleur de neutralisation pour un équivalent + 4^{cal}, 1.

- » Chaleur de combustion. Le sel anhydre (18,4) a été brûlé dans la bombe calorimétrique, avec addition du tiers de son poids de camphre, dont il a été tenu compte dans les calculs (1).
 - » On a obtenu pour 1gr du sel: 1620,2; 1598,9; 1610,0. Moy. 1609^{Cal}, 7.
- » Soit pour une molécule (196gr, 7), 316cal, 6 à volume constant, et, par conséquent, 316cal, 5 à poids constant.
 - » Chaleur de formation. On la conclut des chiffres précèdents; soit

$$C^3 + H^5 + Ag + O^3 = C^3 H^5 Ag O^3 + 138^{cal}, 9$$

- » Pour le sel dissous + 136.85.
- » On déduit de ces chiffres :
- » Chaleur de formation de l'acide lactique :

$$C^3 + H^6 + O^3 = C^3 H^6 O^3$$
 dissous. + 163,75

» Pour C³ H⁶ O³ liquide pur: environ + 162,6.

LACTATE DE ZINC.

- » Ce sel est facile à préparer à l'état cristallisé, pur, et à l'état anhydre.
- » Chaleur de dissolution. Sel anhydre (1 partie sel +100 parties eau). Pour le poids moléculaire (C³H⁵O³)²Zn: +8^{cal},00.
 - » Sel hydraté :

$$(C^3H^5O^3)^2Zn, 3H^2O..... -3^{cal}, 35$$

- » Chaleur d'hydratation. Eau liquide: +11cal, 35.
- » Chaleur de neutralisation. En ajoutant KOH étendue, on dégage : +7^{cal},5, d'où

$$_{2}$$
 C³ H⁶ O³ étendu + Zn O hydraté....... $_{27,4-7,5} = +19^{cal}, 9$

soit: +18,6 pour ZnO anhydre.

» Par la méthode des doubles décompositions réciproques, qui est plus exacte :

⁽¹⁾ L'argent étant demeuré dans la capsule supérieure, il ne s'est pas formé d'azotate d'argent.

En admettant

$$SO^{4}H^{2}\,diss. + Za\,O\,hydrat\acute{e}..... + 23^{ea}l, 4$$

on a dès lors

On remarquera que l'acide sulfurique déplace presque complètement l'acide lactique, comme il arrive d'ordinaire pour les acides organiques ou monobasiques.

» Chaleur de combustion (avec addition de camphre). — Zn reste à l'état d'oxyde, ZnO, qui sature l'acide azotique formé dans ces conditions et condensé dans l'eau ajoutée d'avance au fond de la bombe. On a tenu compte de cette circonstance. Tous calculs faits, la chaleur de combustion a été trouvée, pour 18r de lactate de zinc anhydre:

- » Soit pour le poids moléculaire 243^{gr}, 1, à volume et à pression constante, 640^{cal}, 15.
 - » En admettant Zn + O = ZnO anhydre : $+84^{cal}$, 8.
 - » On a, dès lors:
 - » Chaleur de formation par les éléments :

On en déduit:

$$C^3 + H^6 + O^3 = C^3 H^6 O^3 \text{ diss.} + 164,45$$
; liquide pur. + 163,3

LACTIDE: C3 H4 O2.

- » Le corps a été préparé en beaux cristaux, par les procédés connus. On l'a fait recristalliser dans l'alcool et analysé.
- » Chaleur de combustion. Pour 1gr: 4542,0 et 4543,6; moyenne: 4542,01,8.
- » D'où pour le poids moléculaire 72 : + 327^{cal}, 1 à volume constant et à pression constante.
- » Chaleur de formation par les éléments. D'après les chiffres précédents elle est + 93 cal, 8.

- » Dissolution. La dissolution du lactide dans 65 fois son poids d'eau à 15° donne lieu tout d'abord à une absorption de chaleur à peu près instantanée, soit —ocal, 79 par molécule dans une expérience.
- » Mais cette absorption est suivie presque aussitôt d'un dégagement de chaleur qui se prolonge indéfiniment. Au bout de quelques minutes, la chaleur ainsi dégagée s'élevait à +ocal, 75, c'est-à-dire était presque égale à l'absorption initiale. Il est clair que le premier changement répond à la dissolution simple du corps solide, le second à sa combinaison avec l'eau; mais la distinction ne saurait être regardée que comme qualitative.
- » Pour compléter la transformation, on a ajouté à la liqueur une dissolution de potasse en excès sensible, de façon à changer peu à peu le lactide en lactate. Cette opération a dégagé +14cal,50; soit, dans l'opération totale, +15cal,64. Elle avait duré plus d'une heure.
- » On a vérifié, en ajoutant à la liqueur une dose d'acide chlorhydrique étendu précisément équivalente à celle de la potasse, que la transformation était totale, la chaleur dégagée étant sensiblement celle qui correspondait à la dose de potasse employée en excès, sur celle que l'acide lactique devait avoir saturée. Cette vérification est nécessaire et assez rigoureuse.
- » Dans une autre expérience, le lactide a été dissous directement dans un excès considérable de potasse; ce qui a dégagé, dans l'espace de six minutes, toute la chaleur de transformation, la vitesse de refroidissement du système étant ensuite devenue normale. La chaleur dégagée dans ce cas a été trouvée + 15cal, 58.
- » On déduit de ces expériences la chaleur d'hydratation du lactide, soit 15^{cal} , $6 13^{\text{cal}}$, $5 = +2^{\text{cal}}$, 1.

 $C^3H^4O^2$ cristallisé $+H^2O$ + eau = $C^3H^6O^3$ dissous $+2^{cal}$, 1.

» Pour l'acide C³H⁶O³ liquide pur, on aurait + 1^{cal}, o environ; valeur faible, conformément à ce qui été déjà observé pour le glycolide.

Elle est fort inférieure à la chaleur de transformation des anhydrides normaux, tels que les anhydrides sulfurique, phosphorique, les carbures d'hydrogène changés en alcools, etc. Ceci accuse une distinction digne d'intérêt dans les corps analogues au lactide, malgré le caractère en apparence incomplet de semblables composés; je veux dire une sorte de saturation interne, qui rapproche leur constitution de celle des corps complets et saturés.

» Comparons maintenant la chaleur de formation du lactide par les éléments à celle de l'acide lactique; on a :

C ³ H ⁴ O ²	+93,8
H^2O	+69,0
Combinaison	+ 2,1
	+164,9

- » Ce dernier chiffre représentant la chaleur de formation de l'acide lactique dissous, celle de l'acide liquide pur sera environ + 163,8.
 - » On a donc, en définitive :

	Acide dissous.	Acide pur liquide
D'après le lactate d'argent	+163,75	+162,6
D'après le lactate de zinc	+164,45	+163,3
D'après le lactide	+164,9	+163,8
Moyenne	+164,3	+163,2

Ce sont les valeurs qu'il convient d'adopter. ».

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur l'explosion du chlorate de potasse; par M. Berthelot.

« Le chlorate de potasse est un composé endothermique, à partir de l'oxygène et du chlorure de potassium, car la transformation inverse

$$ClO^3K = KCl + O^3 d\acute{e}gage... + 11^{cal}, 9$$

en développant 33lit, 5 d'oxygène; soit pour 1gr: 97cal et 273cc.

- » Cependant le chlorate de potasse n'est pas classé parmi les corps explosifs. Il ne détone pas sous l'influence d'un échauffement progressif, bien qu'il se décompose avec une vitesse et une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, lorsqu'on opère dans une petite cornue chauffée à feu nu et contenant une centaine de grammes, ou davantage.
- » J'ai reconnu qu'on peut le faire détoner sous la pression ordinaire, en vase ouvert et dans un gaz inerte, en opérant conformément à une méthode ou plutôt à un principe que j'ai signalé il y a longtemps, comme applicable en général aux réactions des systèmes exothermiques : je dis aux réactions qui conservent leur signe et leur valeur approchée lorsqu'on

élève la température du système. Il suffit de placer ce dernier brusquement dans une enceinte portée à l'avance et maintenue à une température beaucoup plus élevée que celle de la décomposition commençante, dont la masse soit telle que l'introduction de la quantité de matière décomposable (supposée introduite en la prenant à la température ordinaire) soit trop faible pour abaisser sensiblement la température générale du milieu.

» J'ai montré (¹) comment on peut faire détoner ainsi l'acide picrique, composé qui brûle cependant tranquillement lorsqu'on le fait fondre et qu'on l'enflamme au contact de l'air.

» Or la même expérience réussit avec le chlorate de potasse. Pour la réaliser, il suffit de prendre un tube de verre, fermé par un bout, d'un diamètre de 25^{mm} à 30^{mm}; on le fixe à l'aide d'un support convenable et on l'échauffe presque verticalement, en le maintenant enveloppé par la flamme d'un bec de gaz, sur une longueur de 50^{mm} à 60^{mm}, jusqu'à ce que le fond du tube et cette longueur du tube aient été portés à la température du rouge visible, sans cependant le fondre.

» D'autre part, on a disposé à l'avance l'extrémité, amincie en forme de gros fil, d'une baguette de verre, puis on l'a trempée, à plusieurs reprises, dans une masse de chlorate de potasse pur fondue au préalable dans une capsule, puis refroidie jusqu'à ce qu'elle commence à se solidifier. On opère de façon à accumuler quelques décigrammes du sel solidifié sur l'extrémité de ce fil de verre, en paquet ovoïde.

» Quand le tube de verre est rougi, on saisit la baguette de verre et on l'introduit dans le tube, en rapprochant le chlorate de potasse du fond, à 10^{mm} environ, avec la précaution qu'il ne touche le tube en aucun point. Au bout de quelques instants, ce chlorate de potasse se liquéfie sous l'influence du rayonnement des parois du tube et de la flamme enveloppante, et il s'écoule goutte à goutte, lentement, en tombant sur le fond du tube maintenu au rouge. Chaque goutte fait explosion, à l'instant où elle arrive au contact du verre, avec un bruit très net et une fumée blanche, formée de poussière et de vapeur de chlorure de potassium. Mais l'explosion ne se propage pas à la portion de sel liquide qui est demeurée à la surface du fil de verre. Le bruit de l'explosion est net, brusque, quoique un peu prolongé, à la façon de celui d'une poudre lente.

» Cette expérience est facile à réaliser. Elle est la même que celle de la

⁽¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys., 6° série, t. XVI, p. 23; 1889.

détonation de l'acide picrique. L'une et l'autre s'exécutent au sein d'un gaz inerte; car je l'ai faite dans l'azote avec l'acide picrique, et la détonation du chlorate de potasse a lieu dans l'air.

- » L'acide picrique détone encore mieux, si l'on opère dans l'air ou dans l'oxygène, comme on devait s'y attendre, parce que la chaleur de sa combustion totale s'ajoute à celle de sa décomposition pyrogénée.
- » Le chlorate de potasse détone également mieux, si on le chauffe dans une flamme hydrocarbonée, son oxygène se combinant en partie avec le carbone et l'hydrogène, en donnant lieu à un nouveau dégagement de chaleur : cette observation est citée dans un rapport récent et fort intéressant du colonel Ford, inspecteur en chef des explosifs, rapport relatif à une explosion survenue cette année, en Angleterre, dans une fabrique de chlorate de potasse. Mais cette dernière observation ne suffirait pas à prouver que le chlorate de potasse pur soit explosif par lui-même et sans l'intercention d'aucun corps combustible. La présence de ce dernier, même en petite quantité, concourt à déterminer d'une manière plus prompte et plus facile l'explosion du chlorate lui-même.
- » C'est ici le lieu de faire observer que les conditions précises des expériences que je viens de rappeler sur l'acide picrique et sur le chlorate de potasse sont susceptibles, à la rigueur, d'être réalisées dans un grand incendie affectant le toit ou les parois d'un magasin renfermant une masse considérable d'acide picrique, ou de chlorate de potasse. Je citerai comme exemple l'explosion récente, mentionnée plus haut, de 156 tonnes de chlorate de potasse embarillé dans des tonneaux de bois, à la fabrique nommée Kurtz Chemical Works de la United Alkali C° Ld, au bourg de Sainte-Hélène (Londres). Cette explosion a tué 5 hommes, en a blessé 40 à 50, et elle a amené des destructions de bâtiments considérables. Elle paraît avoir réalisé sur une grande échelle les circonstances que je décris ici. L'explosion du chlorate de potasse a été d'ailleurs facilitée, dans ce cas, par la combustion du bois des tonneaux, comme elle l'est par la flamme d'un gaz combustible.
- » On pourrait citer également des exemples, intermédiaires en quelque sorte, de l'exaltation des propriétés explosives, produite par des circonstances analogues. Tel est le cas de la dynamite : répandue sur une table, en couche mince, elle brûle à peu près sans danger. Mais il en est autrement si l'on enflamme une masse un peu considérable de dynamite, et surtout si on l'échausse avec le concours d'un bourrage, même sans détonateur.

- ces phénomènes doivent être également rapprochés de la détonation de l'acétylène, laquelle n'a pas lieu par simple échauffement sous la pression atmosphérique, à l'air libre; mais elle se produit dès que la condensation du gaz, sous des pressions doubles ou davantage, permet à la température développée par la décomposition provoquée sur un point, sans être abaissée à mesure par mélange, convection, conductibilité, ou rayonnement, de s'élever toujours davantage.
- » Dans les cas de ce genre, la température croissant, sans que son accroissement soit limité par dissociation ou changement d'état physique, la vitesse de la réaction, combinaison ou décomposition, croît de son côlé, suivant une loi que j'ai reconnue, comme une fonction exponentielle de la température. Il y a là certaines propriétés générales des corps explosifs, qui entrent en jeu avec une facilité inégale, suivant leur nature individuelle, mais qu'il est nécessaire de ne jamais oublier dans leur emploi industriel ou militaire. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux, et sa localisation dans certains organes; par M. Armand Gautier.

« Les découvertes sont bien rarement le fruit du hasard. Celle dont je vais entretenir l'Académie a ses origines dans les traditions les plus reculées de la Médecine. Les cadmies ou dépôts formés sur les parois des fours où l'on produisait le bronze au moyen de minerais généralement arsénicaux, étaient employés déjà par les peuples de l'Asie et de l'ancienne Grèce contre les maladies des yeux ou de la peau et pour le pansement des plaies; plus tard Pline relatait que les malades affectés de toux opin âtre se trouvent soulagés lorsqu'ils respirent les vapeurs provenant de la calcination de l'orpiment avec du bois de cèdre (¹). Depuis l'antiquité jusques à nous, l'arsenic n'a cessé d'être utilisé dans les maladies de la peau ou du poumon et contre certaines anémies spécifiques. Mais, quoique employées depuis plus de trente siècles, les diverses préparations minérales de ce métalloïde sont restées ce qu'elles étaient au temps de Pline, des médicaments difficiles à manier, infidèles, mystérieux dans leur action.

⁽¹⁾ Édition Lemerre, t. XXXIV, 56.

» Au mois de juin dernier, j'ai fait connaître à l'Académie de Médecine (¹) les essais que j'avais tentés depuis quelques années avec succès contre les maladies de poitrine, l'anémie, la malaria, etc., grâce à une substance arsenicale organique, l'acide cacodylique découvert par Bunsen en 1843, et resté jusque là sans emploi. Cet acide, As (CH³)²O²H, quoique très soluble dans l'eau et contenant 54,3 pour 100 d'arsenic métalloïdique, ne possède aucune des propriétés vénéneuses, aucun des caractères chimiques des composés arsenicaux. L'arsenic y est comme latent; mais j'ai établi qu'il y conserve, à un degré éminent, et sous une forme inoffensive, des propriétés médicatrices spécifiques précieuses. Employé en injections hypodermiques, il surexcite l'appétit, active l'assimilation et permet, tout particulièrement, de combattre les maladies de poitrine.

» Depuis ma publication, ce corps à peu près inconnu, même dans nos laboratoires, se fabrique en grand dans l'industrie en France comme en Allemagne, et plusieurs centaines de kilogrammes ont été déjà utilisés dans nos hôpitaux français et dans la clientèle de ville.

" En réfléchissant, au cours de ces recherches, au mécanisme de l'activité de l'arsenic, à son efficacité dans les anémies graves et surtout dans la maladie de Basedow, conséquence d'une altération fonctionnelle de la glande thyroïde que l'on sait être iodée; en tenant compte de cette observation que l'arsenic et l'iode sont l'un et l'autre deux médicaments très efficaces des maladies de cette glande; en rapprochant ces remarques de celles faites d'autre part par les chimistes qui se sont occupés d'eaux minérales, que l'arsenic est souvent, dans la nature, le satellite de l'iode (²); enfin en retrouvant, au cours de mes études sur les algues, l'arsenic et l'iode souvent juxtaposés dans ces végétaux inférieurs, comme je le montrerai un jour, j'ai songé qu'il pourrait bien se faire que l'explication de l'activité de l'arsenic dans les maladies ci-dessus visées, tînt à ce que ce métalloïde fait partie constitutive de quelques-uns de nos organes, et spécialement de la glande thyroïde, où l'iode est relativement abondant.

» C'est ainsi que j'ai été amené à rechercher si ce singulier élément, l'arsenic, existe normalement chez les animaux. Je viens annoncer à l'Aca-

⁽¹⁾ Bull. Acad. Méd. Paris, séance du 6 juin 1899.

⁽²⁾ Kosmann a indiqué la présence de l'arsenic dans les eaux ferrugineuses ou sulfureuses, où l'on rencontre toujours de l'iode et du brome. MM. Chatin, Filhol, puis M. Bourcet, ont constaté aussi que l'arsenic se trouve dans plusieurs eaux des Pyrénées du Jura, etc., où il est généralement accompagné par l'iode.

démie qu'en effet l'arsenic se rencontre d'une façon constante dans la glande thyroïde chez les herbivores, les carnivores et l'homme, à dose faible, mais pondérable, et qu'on le trouve, en plus petites quantités, dans quelques autres organes.

- » L'existence de l'arsenic normal dans l'économie paraît contredire toutes les données expérimentales de la toxicologie. Des milliers d'expertises ont été faites, en effet, sans qu'on ait signalé ce métalloïde chez l'homme. Ce fait s'explique, d'une part, par les méthodes généralement employées pour la destruction des matières organiques (Cl; Chlorate de K + HCl; Distillation en présence de SO⁴H² + NaCl, etc.), méthodes qui font perdre l'arsenic en totalité ou en partie, comme je m'en suis de nouveau assuré par les essais les plus minutieux (1); ils s'expliquent, d'autre part, par la constatation que je viens de faire au cours du présent travail, par une méthode très sure exposée plus loin, que l'arsenic est, en effet, absent de la plupart des organes animaux. Seule la glande thyroïde, vers laquelle j'avais d'abord dirigé mes investigations, puis avec elle, mais en bien moindre proportion, le thymus et le cerveau (2), enfin à l'état de traces seulement, la peau (3), contiennent normalement de l'arsenic. Je fais toutes mes réserves pour la glande pituitaire, que je n'ai pas encore étudiée (4).
- » J'ai constaté l'arsenic dans toutes les glandes thyroïdes normales que j'ai analysées (5) chez l'homme, le chien, le porc, le mouton, etc. Toujours l'arsenic est présent dans cette glande, toujours il est absent (ou à doses insensibles) des autres organes, sauf le thymus et le cerveau.
- » J'ai à ce point de vue examiné plusieurs fois, comparativement avec la glande thyroïde:

Le foie de mouton (120gr),

- » de veau (150gr),
- » de chien, de porc (100gr),

⁽¹⁾ Voir à ce sujet mon Mémoire (Ann. de Chim. et de Phys., 5° série, t. VIII, p. 384).

⁽²⁾ Ils avaient été privés, pour ces recherches, de leurs glandes pituitaire et pinéale.

^{(3) 148}gr de peau de porc privé de poils et de tissu adipeux.

^(*) Je n'ai pas encore examiné le cœur, le pancréas, la moelle osseuse, les poils et cheveux, les urines, les fèces.

⁽⁵⁾ Je me propose d'étudier les cas du goitre simple, de la maladie de Basedow, du myxædème, de l'anémie pernicieuse, de l'infantilisme, etc.

La rate de chien, de bœuf (70gr), Le rein de cochon (100gr), La chair de chien (100gr), Le sang de porc (250gr défibriné), Le testicule humain (70gr),

- » La méthode employée (voir plus loin, p. 936) me permettait de retrouver dans 100 grammes de ces organes frais, poids sur lequel j'opérais en général, o^{mgr}, 005 ou un demi-centième de milligramme d'arsenic. Je n'en ai pas obtenu la moindre trace dans les organes ci-dessus énumérés. L'arsenic est au contraire constant dans la thyroïde. Quoique sa dose soit minime, j'ai pu, dès mes premières tentatives, le constater dans 5gr, 2 de glande thyroïde fraîche fournie par deux chiens, quantité répondant seulement à 1gr, 3 de matière sèche. Quarante-cinq grammes de thyroïde de porc fraîche (¹) m'ont donné un anneau d'arsenic qui, jugé par comparaison avec une série d'anneaux témoins de poids connus, pesait environ o^{mgr}, 03, ce qui répond à o^{mgr}, 067 pour 100gr de glande, ou environ sept dixièmes de milligramme par kilogramme de glande fraîche, et 3 milligrammes par kilogramme de thyroïde prise à l'état sec.
- » 100gr de thyroïde de mouton fraîche m'ont donné un anneau arsenical pesant omgr, 05, ce qui répond à 2mgr par kilogramme de glande sèche.
- » Ces premiers nombres ne sont toutefois qu'approchés, ayant reconnu depuis quelques imperfections à ma méthode, qui donnait des résultats toujours trop faibles.
- » Après l'avoir corrigée, j'ai opéré sur 127 grammes de glande thyroïde humaine, provenant de six individus n'ayant pris, durant leur maladie, aucun médicament métallique ni surtout arsenical (²). J'ai obtenu un anneau d'arsenic pesant un peu moins de 1^{mgr} (au juste, 0^{mgr}, 95).
- » Toutes ces expériences ont été répétées en double en employant comparativement le foie de mouton, que j'attaquais par des quantités d'acides égales ou supérieures à celles qui servaient à détruire les thy-

⁽¹⁾ La glande entière avec ses deux lobes pèse environ 17gr par animal.

⁽²⁾ Femme (33 ans); Érysipèle et pneumonie; Homme (27 ans); Fracture de la colonne vertébrale; Homme (43 ans); Méningite tuberculeuse; Homme (47 ans); Obstruction intestinale. Homme (46 ans); Cancer de l'estomac; Homme (19 ans); Pleurésie, ascite.

roïdes. Les expériences témoins ont toujours été entièrement négatives.

» Il existe donc constamment, du moins à l'état normal, chez les animaux carnivores et chez les herbivores, de l'arsenic dans la glande thyroïde. Chez l'homme, pour lequel toutes nos déterminations ont été faites après que notre première méthode eut été perfectionnée, nous avons trouvé environ 1 milligramme d'arsenic métallóïdique pour 127 grammes de glande, soit $\frac{4}{427000}$ du poids de la thyroïde fraîche ou un trente-deux millième du poids sec. Cette petite quantité d'un élément, sans nul doute, nécessaire, puisqu'il est constant dans la glande saine chez tous les animaux examinés, suffit à l'accomplissement d'une fonction vitale importantes, fonction encore inconnue, mais certaine et indispensable, car pas de thyroïde sans arsenic et pas de santé sans thyroïde.

» L'animal trouve ce singulier élément dans quelques-uns des aliments où l'accompagnent sans doute le fer et l'iode (1). De là, comment l'arsenic arrive-t-il à la glande? Il est curieux de constater qu'on ne le retrouve pas, même à l'état de traces, dans le sang. L'arsenic doit cependant, comme dans les aliments qui l'apportent, y exister à un état de dilution extrême, inférieur à un cinquante millionnième, quantité encore accessible à ma méthode de recherche. Mais même à cet état de dilution. et peut-être bien au-dessous encore, la glande s'empare de cet élément et construit, grâce à lui, le principe arsenical nécessaire à son fonctionnement. C'est là un fait de sélection dont nous n'avons aucune explication rationnelle, fait qui rappelle celui qu'observait Raulin de l'influence des traces de zinc sur l'accroissement de l'Aspergillus; mais pour la glande thyroïde, mes expériences établissent la fixation de l'arsenic par le tissu, tandis que pour l'Aspergillus il n'est pas démontré que le zinc se fixe dans le végétal, sur lequel il pourrait n'agir que comme un simple excitateur de la nutrition.

Dans ces ogr, 8, j'ai trouvé de l'iode en quantité et une trace très sensible d'arsenic.

⁽¹) Stein (Journ. f. prakt. Chem., t. LI, p. 302, et t. LIII, p. 37) reconnut la présence de l'arsenic dans un assez grand nombre de végétaux. Il en trouva des traces dans la paille de seigle; des quantités sensibles dans le chou, les navets, les tubercules de pommes de terre, etc. J'ai observé qu'il existe aussi dans plusieurs algues, où il est accompagné par l'iode; 1805° de baregine de Luchon pesée à l'état humide, après essorage à la centrifugeuse, m'ont donné 75°, 2 de résidu sec. Cette quantité contenait :

- » L'arsenic se trouve en quantité pondérable dans la thyroïde, très sensible dans le thymus et le cerveau, à l'état de traces dans la peau. Sous quelle forme y existe-t-il et quel est son rôle probable dans ces organes?
- » Après l'avoir découvert dans la thyroïde, je pensai que l'arsenic, que ses analogies chimiques rapprochent du phosphore, devait se trouver dans les cellules sous la forme active de ce dernier élément, c'est-à-dire à l'état de nucléines constituant les noyaux des cellules et les granulations basophiles du protoplasma. J'avais aussi, pour me laisser guider d'après cette hypothèse, les observations de savants déjà nombreux qui ont remarqué que les substances métalliques, ou plus généralement celles à poids moléculaires élevés, lorsqu'elles pénètrent dans le sang, se fixent surtout sur la substance des noyaux cellulaires.
- » Je me suis donc déterminé à séparer les nucléines de la glande thyroïde pour y rechercher l'arsenic. J'ai recouru, dans ce but, à la digestion pepsique à laquelle on sait qu'elles résistent : 100 grammes de glande thyroïde de mouton hachée, mise en présence de ogr, 5 d'une pepsine très active et d'eau acidulée à 1,5 millième, se sont très lentement digérés à 38°. Il est resté, après cinquante-six heures, un résidu formé de fibrilles élastiques, de tissus kératiniques et d'un peu de graisse, mélangé d'une matière pulvérulente gris de fer paraissant très iodée. J'ai, par filtration, séparé ce résidu total de digestion de la peptone qui s'était formée en même temps, et après l'avoir lavé, je l'ai repris à 35° par de l'ammoniaque très étendue. De la liqueur filtrée, j'ai précipité les nucléines par acidulation avec l'acide acétique; enfin j'ai filtré et lavé.
- » J'ai alors cherché l'arsenic par la méthode appliquée dans ce travail, d'une part, dans les peptones qui s'étaient formées, de l'autre, dans les nuclèines ainsi séparées. L'arsenic était absolument absent des peptones; au contraire, il était relativement très abondant, ainsi que l'iode, dans la nuclèine. 1gr, 21 de cette substance prise à l'état sec, et répondant à 100gr de glande thyroïde de mouton fraîche, m'ont donné un bel anneau d'arsenic.
- » Il existe donc, à l'état normal, dans la glande thyroïde, et par extension, dans le thymus et dans le cerveau, où nous avons aussi découvert l'arsenic, des nucléines arsenicales, des arsénucléines, coexistant avec les nucléines phosphorées ordinaires. Elles jouent, dans les noyaux des cellules, et sans doute aussi dans les granulations chromatophyles du protoplasma de ces organes, un rôle important, puisque l'arsenic est toujours présent dans le tissu, puisque aussi, dans les maladies de ces glandes, la médication arsenicale a été empiriquement reconnue avantageuse, puisque enfin la

glande de l'économie de beaucoup la plus riche en arsenic, la thyroïde (et ses annexes), ne peut être malade ou détruite sans qu'apparaissent les troubles du myxœdème qui frappent particulièrement les trois organes, thyroïde, cerveau et peau, où j'ai trouvé de l'arsenic.

- » Mais la constatation de l'existence de l'arsenic normal dans le noyau de certaines cellules n'est pas seulement importante en ce que la seule présence d'un élément aussi rare que l'arsenic dans la thyroïde, le thymus, le cerveau, la peau et probablement la glande pituitaire, suffit à démontrer les relations chimiques et fonctionnelles qui unissent ces organes; cette constatation nous éclaire encore à un point de vue plus général. Elle établit l'influence que sont aptes à exercer sur le fonctionnement des tissus et sur la vie de l'être tout entier des doses presque infinitésimales de certains éléments spécifiques. Une glande thyroïde humaine (pesant 21gr en moyenne), glande empruntée à l'espèce animale qui, à poids égal, fournit le plus d'arsenic, contient à peine omer, 17 de cet élément. Pour un individu d'un poids moyen de 67^{kg} , ces 17 centièmes de milligramme représentent environ 40000 de la masse totale. Ce quatre cent millionième d'arsenic suffit pour que, la glande fonctionnant normalement, la santé générale se maintienne. Un poids encore bien plus faible d'arsenic, un milliardième chez certaines espèces, suffit chez d'autres animaux.
- » Il se dégage encore de ces recherches une autre conséquence, à savoir, que des fonctions spécifiques plus ou moins nécessaires à la vie, plus ou moins latentes, se poursuivent dans les organes, grâce à la présence de certains éléments actifs dont la majeure partie nous échappe sans doute encore à cette heure. Tel semble être le rôle du manganèse, reconnu dans le ferment oxydant; de l'iode dans la thyroïde; de l'arsenic dans les nucléines, où il remplace le phosphore; du fluor dans la cellule osseuse, etc. Il y a donc lieu de rechercher aujourd'hui, dans chaque organe, et grâce aux méthodes les plus délicates, les divers éléments qui, tels que les précédents, peuvent raisonnablement être regardés comme aptes à se substituer à leurs analogues chimiques, éléments grâce auxquels la nature peut arriver à modifier plus ou moins profondément le fonctionnement soit local, soit général : tels seraient le sélénium à la place du soufre ; le soufre négatif substitué à l'oxygène; le cuivre, le zinc ou le manganèse remplaçant le fer; le phosphore, l'arsenic, le vanadium, le bismuth lui-même, jouant le rôle de l'azote. C'est toute une Chimie biologique nouvelle à entreprendre; elle me paraît pleine de promesses pour l'avenir.
 - » Des observations faites d'abord sur le mode d'action de l'arsenic chez

les malades m'ont amené à découvrir cet élément chez les animaux; par une réciproque inverse, et après les considérations générales que je viens d'exposer, je n'ai pas besoin de faire remarquer la portée de cette découverte au point de vue de l'étiologie et de la thérapeutique des maladies.

» Les toxicologistes auront à leur tour, dans les expertises médicolégales, à tenir compte de ces observations qui établissent l'existence normale de l'arsenic dans certains organes, mais aussi son absence de la majeure partie des tissus ou des glandes et du sang lui-même. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — Recherche et dosage des très petites quantités d'arsenic dans les organes; par M. Armand Gautier.

- « Quoique j'aie déjà décit depuis longtemps la méthode qui me permet de retrouver et même de doser de très petites quantités d'arsenic dans les tissus animaux ou végétaux (4), je crois devoir, dans l'intérêt de ceux qui voudraient répéter ou étendre mes observations sur l'arsenic normal de l'économie animale, aussi bien qu'au point de vue des toxicologistes, donner quelques renseignements complémentaires sur cette méthode que j'ai d'ailleurs perfectionnée au cours du précédent travail. Ces indications leur éviteront bien des tâtonnements et des doutes.
- » La méthode consiste à détruire la matière organique successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, puis encore l'acide nitrique. On agit ainsi du commencement à la fin en milieu très oxydant et l'on chasse, presque dès le début, la totalité des chlorures, l'une des causes principales des pertes d'arsenic sous forme de composés volatils.
- » Sur 100^{gr} de tissu frais, on verse, suivant les cas, de 30^{gr} à 60^{gr} d'acide nitrique pur (AzO³)², 3H²O; on additionne de 1^{gr} d'acide sulfurique, et l'on chausse le tout, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à liquéfaction complète puis épaississement; on retire du feu et l'on ajoute alors seulement 8 à 10 grammes d'acide sulfurique pur. On chausse de nouveau assez fortement, puis retirant du feu, l'on verse sur la matière en train de se détruire de l'acide nitrique par sables quantités à la fois, jusqu'à ce que, chaussant jusqu'au point où l'acide sulfurique émet d'épaisses vapeurs, il ne reste plus dans la capsule qu'un liquide brun à peu près incarbonisable à la température où l'acide sulfurique commence à bouillir. Dans certains cas

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VIII, p. 384.

(résidus urinaires, extraits de vin, et surtout glande thyroïde), la destruction est difficile et les additions successives d'acide nitrique doivent être plusieurs fois répétées. Arrivé au point où l'acide nitrique n'oxyde presque plus, on chasse celui-ci une dernière fois à chaud, on laisse refroidir, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique, et, en agitant, on verse la petite quantité de liqueur brune résiduelle dans 600cc à 700cc d'eau distillée. On lave ensuite la capsule, après refroidissement, et l'on réunit le tout. Il tombe au fond du récipient une matière humique très divisée à laquelle surnage une liqueur plus ou moins foncée (†). On filtre, on ajoute 1° à 2° c d'une solution d'acide sulfureux et l'on fait enfin passer dans la liqueur acide, à chaud et durant plusieurs heures, un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic se précipite avec un excès de soufre qui entraîne encore un peu de matière organique. On recueille ce précipité douze heures après, on le lave sur un filtre et l'on place le filtre avec son résidu dans une capsule où l'on verse un peu d'eau ammoniacale (1 partie d'ammoniaque et 20 parties d'eau). On laisse digérer trente à quarante minutes, vers 40° à 50°, et l'on filtre. La liqueur filtrée, évaporée doucement, laisse un résidu qu'on oxyde par un mélange d'acide nitrique et sulfurique. On chauffe jusqu'à décoloration en renouvelant, s'il le faut, l'acide nitrique. On élève enfin la température jusqu'à l'apparition des fumées abondantes d'acide sulfurique, dans le but de chasser les dernières traces d'acide nitrique; on étend d'eau et l'on verse peu à peu dans l'appareil de Marsh.

» Pour les détails de la conduite de cet appareil et le dosage de l'arsenic, je renvoie à mon Mémoire des *Annales de Chimie et de Physique* de 1876 (*loc. cit.*, p. 397 et 492).

" La méthode le plus souvent employée pour détruire les matières animales, méthode dite de Fresenius et Babo (en réalité d'Abreù, perfectionnée par Duflos et Millon), consistant à détruire la matière organique par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, occasionne, même en cornue fermée, même en agissant à 50° ou 60° seulement, des pertes notables d'arsenic entraîné à l'état de chlorure par les oxydes de chlore qui se forment. Je me suis assuré que, dans le cas de la glande thyroïde, la majeure partie de l'arsenic disparaissait ainsi.

⁽¹) Si l'on se bornait à carboniser la matière, il arriverait, dans certains cas, qu'on s'exposerait, en épuisant imparfaitement par l'eau bouillante un charbon encore bitumineux, à des pertes très notables d'arsenic; c'est ce qui se passerait particulièrement pour le tissu thyroïdien.

- » La marche précédente, lorsqu'on se borne à carboniser la matière sans détruire la majeure partie du charbon par des additions successives d'acide nitrique, donne lieu, dans le cas de la glande thyroïde et dans quelques autres rares cas, à des pertes d'arsenic qui reste occlus dans le résidu charbonneux.
- » Pour les dosages, on pèse, quand c'est possible, l'anneau d'arsenic. Il répond à la totalité du métalloïde primitivement contenu dans le tissu examiné, si l'on prend les précautions que je viens d'indiquer dans cette Note, et celles que j'ai décrites aux *Annales* pour la conduite de l'appareil Marsh. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre de la Section, de Chimie, en remplacement de feu M. Friedel.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 57,

M.	G. Lemoine	obtient	,	٠				21	suffrages.
M.	Étard	>>	٠			۰	٠	19	»
M.	Le Bel))						.17))

Aucun des candidats n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un deuxième tour de scrutin.

Le nombre des votants étant encore 57,

M.	G. Lemoine	obtient	٠		٠		٠		23	suffrages,
M.	Étard))		٠			٠		19))
M.	Le Bel	3)							15	>>

Aucun candidat n'ayant encore réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un troisième tour de scrutin, scrutin de ballottage entre les deux candidats qui ont obtenu le plus grand nombre de suffrages.

Le nombre des votants étant toujours 57,

M.	G. Lemoine	obtient		٠	۰	٠	٠	٠	32 su	ıffrages,
M.	Étard))							25	»

M. Georges Lemoine, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. le Ministre de l'Instruction publique transmet à l'Académie un Rapport adressé par M. le Consul général de Naples à M. le Ministre des Affaires étrangères sur divers travaux de M. Schrön, membre de l'Académie de Médecine de Naples, concernant la Cristallogénie.

(Renvoi aux deux Sections de Minéralogie et de Botanique.)

M. U. Ganna adresse, de Turin, une Note relative à un projet d'avertisseur destiné à prévenir les rencontres des trains sur les chemins de fer.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

M. E. Rocer adresse un Mémoire relatif à la Navigation aérienne.

(Renvoi à la Commission des Aérostats.)

CORRESPONDANCE.

- L'Académie ROYALE DES SCIENCES DE BERLIN informe l'Académie qu'elle célébrera le second centenaire de sa fondation les 19 et 20 mars 1900, et l'invite à se faire représenter à cette solennité.
- M. le Consul de France a Batavia, par une Lettre adressée à M. le Ministre des Affaires étrangères, donne les détails suivants sur le tremblement de terre qui a désolé, le 30 septembre dernier, l'île de Céram et une partie des Moluques:
- « Dans la nuit du 29 au 30 septembre dernier, vers 1^h45^m du matin, un fort tremblement de terre, suivi d'un raz de marée, a eu lieu sur la côte sud de Céram et sur les territoires inférieurs d'Amboina, de Banda et d'Ouliasiers. C'est dire qu'une grande partie des Moluques ont été atteintes par le bouleversement souterrain.
- » On estime que le tremblement de terre dont il s'agit a occasionné plus de 4000 décès et que 500 personnes ont été blessées. Les victimes sont indigènes. Ces estimations ne sont, bien entendu, qu'approximatives.
- » Toutes les constructions de la côte sud de Céram sont détruites, ainsi que les remparts d'Amahei.

- M. Lœwy, en présentant à l'Académie le troisième Volume des « Annales de l'observatoire de Toulouse », s'exprime comme il suit :
- « Je viens faire hommage à l'Académie, au nom de M. Baillaud, Directeur de l'observatoire de Toulouse, du troisième Volume des Annales de cet établissement, qui n'a pu paraître que treize années après le second Volume. Toutefois, durant cette période, de nombreux travaux d'une très grande valeur, embrassant diverses branches de l'Astronomie théorique et pratique, y ont été exécutés, grâce à l'activité toujours croissante des astronomes attachés à cette institution scientifique. Mais des raisons impérieuses ont empêché le Directeur de livrer à l'impression ces travaux au fur et à mesure de leur achèvement. En effet, les progrès incessants accomplis dans le domaine général de la Science ont modifié d'une manière essentielle les méthodes d'observation, et M. Baillaud s'est trouvé ainsi dans l'obligation de consacrer toutes ses ressources budgétaires à la création d'un nouvel outillage. Il est parvenu ainsi à doter l'observatoire de Toulouse de nouveaux et puissants moyens d'investigation dont cet établissement fait aujourd'hui un si excellent usage.
- » M. Baillaud a pu seulement commencer maintenant la publication des précieux documents accumulés dans le long intervalle écoulé et qui formeront la matière de plusieurs Volumes.
- » Le tome présent débute par trois Mémoires très instructifs de M. Andoyer. Le premier est relatif aux formules générales de la Mécanique céleste. M. Andoyer applique, avec beaucoup d'habileté et d'ingéniosité, aux divers problèmes qu'offre le système solaire, la méthode des coefficients indéterminés employée par Laplace dans la théorie de la Lune; il obtient très rapidement, à l'aide de cette méthode, les coefficients des expressions trigonométriques représentant les inconnues des problèmes et, ce qui est important, ne renfermant aucun terme proportionnel au temps ou à une puissance du temps. M. Andoyer précise qu'on peut pousser assez loin le calcul pour que la substitution des formules trouvées dans les équations différentielles donne des résidus d'ordre aussi élevé qu'on voudra par rapport à certaines quantités regardées comme petites du premier ordre.
- » M. Andoyer, dans les deux autres Mémoires sur des inégalités de la Lune, applique cette méthode : il calcule avec la même approximation que Delaunay les coefficients des inégalités de la longitude qui ne dépendent que de la première puissance de l'excentricité de notre satellite et du rapport des moyens mouvements du Soleil et de la Lune; il calcule

aussi la partie du mouvement du périgée lunaire relativement à ce dernier rapport et les inégalités de la longitude de la Lune qui ne dépendent que de l'excentricité de l'orbite de la Terre. M. Andoyer a vérifié ses résultats par la méthode de M. Hill (Researches on the lunar theory) et trouve, à partir du huitième ordre, certaines discordances avec les nombres donnés par Delaunay dans ses recherches supplémentaires. M. Andoyer explique ces différences et rectifie ainsi très heureusement certains développements de la théorie de Delaunay.

» Deux importants Mémoires de M. Baillaud renferment la démonstration de résultats annoncés par lui dans les *Comptes rendus*. Dans une étude sur les formules de quadratures premières et secondes, M. Baillaud démontre comment un peut déduire facilement, par les procédés élémentaires du Calcul intégral, les formules générales données par M. Gruey et par Th. von Oppolzer pour le calcul de ces quadratures.

» Il fait connaître un grand nombre de formules intéressantes qui permettent en outre de vérifier par divers procédés les résultats obtenus; il donne enfin les valeurs numériques des cinq premiers coefficients des quadratures des quatre premiers ordres.

» Ces diverses recherches théoriques constituent la partie principale du volume actuel, et elles fournissent de nouvelles et très satisfaisantes solutions de quelques problèmes très délicats de la Mécanique céleste.

» Une autre série de Chapitres renferme d'abord les observations des étoiles de culmination lunaire et les positions de la Lune, déterminées avec beaucoup de précision par M. Saint-Blancat, de janvier 1884 à septembre 1887; et, ensuite, de très nombreuses mesures d'étoiles doubles effectuées de 1885 à 1894. Cette dernière recherche, à laquelle ont collaboré MM. Andoyer, Baillaud, Cosserat, Montangerand, Saint-Blancat et Rossard, a été exécutée dans les meilleures conditions d'exactitude et forme une contribution très précieuse pour l'étude de ces corps célestes. La partie astronomique est accompagnée de deux spécimens de photographies très réussies des célèbres nébuleuses d'Orion et de la Lyre.

» Le volume se termine par les observations météorologiques trihoraires faites de 6^h du matin à 9^h du soir pendant les années 1894, 1895, 1896 et 1897.

» Cette très rapide analyse permet de constater que l'observatoire de Toulouse a déployé, depuis sa réorganisation, une incessante et très féconde activité. »

M. Tarry adresse, par dépêche télégraphique, les indications complémentaires suivantes, sur les nombres horaires des Léonides seules, observées à Alger:

Deuxième nuit...... 1, 2, 5, 18, 17 Total: 43
Troisième nuit...... 1, 1, 3, 8, 6 Total: 19, jusqu'à 4^h

ASTRONOMIE. — Observations des Léonides et des Biélides, faites à Athènes, en novembre 1899. Note de M. D. Égintis, présentée par M. M. Lœwy.

Observations des Léonides.

- « Depuis le 8 novembre, avec le concours des trois observateurs de notre service régulier météorique, nous avons surveillé attentivement le ciel, pour suivre les diverses phases de l'averse des Léonides. Malheureusement, le mauvais temps et la vive lumière de la Lune, pendant toute la période de l'apparition de cet essaim, en ont beaucoup gêné l'observation complète à Athènes. Cependant, malgré la nébulosité du ciel, le très petit nombre de météores que nous avons pu apercevoir, dans des éclaircies, montre qu'un maximum possible de cette pluie météorique attendue cette année, bien que peu probable, n'a pas eu lieu.
 - » Les résultats de notre exploration sont les suivants :
- » Le 8 novembre, le ciel était couvert; on a eu cependant un assez grand nombre d'éclaircies, dans lesquelles on n'a vu aucune étoile filante.
- » L'apparition des Léonides a commencé le 9 novembre; pendant cette nuit, on a pu observer, dans quelques éclaircies, trois météores de cet essaim.
- » Le 10 novembre, presque avec le même état du ciel, on a pu noter le passage de deux Léonides.
- » Le 11 novembre, le ciel était complètement clair, cependant on n'a vu que deux météores.
- » Le 12 novembre, le ciel étant nébuleux, on a observé, dans des éclaircies, 9 étoiles filantes émanant de la constellation du Lion.
 - » Le 13 novembre, le ciel fut complètement couvert.
- » Le 14 novembre, on a aperçu, en grande partie à travers les nuages, de 14h jusqu'à 18h, 46 météores dont les trajectoires donnent les trois radiants suivants :

$$\alpha = 152^{\circ}, 145^{\circ}, 176^{\circ};$$
 $\delta = +25, +14, +16.$

» La plupart de ces météores ont émané du radiant connu, situé près de \(\) Lion; une dizaine environ appartiennent au deuxième qui nous paraît nouveau et quelques-uns seulement à un troisième qui, comme nous le supposons, n'a pas été également observé

jusqu'ici. Le deuxième radiant se trouve près de Régulus et le troisième est situé aussi dans la constellation du Lion.

- » Le 15 novembre, on a aperçu, à travers les nuages, cinq météores et, le 16, avec le même état du ciel, un seul. Le 17 novembre, le ciel était complètement couvert.
- » Les météores étaient, en général, rouges, rapides et d'un éclat moyen de deuxième à troisième grandeur; quelques-uns seulement avaient une couleur jaune et rouge jaunâtre et plusieurs un éclat de première grandeur.
- "D'après l'ensemble de ces données, le maximum de l'averse de cette année a eu lieu, très probablement, à moins que l'état vaporeux du ciel ne nous ait trompé, dans la nuit du 14 novembre (temps astronomique); d'ailleurs, il paraît certain que, dans la nuit du 15 novembre, pendant laquelle on s'attendait à observer la plus grande valeur de ce maximum, on n'a vu, relativement, que très peu de ces corpuscules.

Observations des Biélides.

- » Pendant quatre soirées, du 24 au 27 novembre, nous avons observé à Athènes, par un ciel très beau et à l'aide de nos trois observateurs du service astronomique, MM. Terzakis, Maris et Tsapèkos, l'essaim des Biélides.
- » Le 24 novembre on a noté, depuis 6^h30^m jusqu'à 12^h20^m (temps moyen d'Athènes), 41 météores, dont 20 ont émané d'un petit cercle, de 1° de rayon, situé tout près de 7 Andromède; les trajectoires de ces météores, tracées sur une carte construite exprès pour notre latitude, nous donnent le radiant suivant:

$$\alpha = 23^{\circ}$$
, $\delta = +39^{\circ}$.

» L'année dernière, le 25 novembre, nous avons observé le radiant, ayant les coordonnées (*Comptes rendus*, p. 1000) :

$$\alpha = 20^{\circ}$$
, $\delta = +37^{\circ}$.

- » La différence entre ces coordonnées n'est pas, relativement, très grande; c'est donc le même radiant que nous observons pendant deux années consécutives et qui est autre que celui qu'on constate habituellement près de y Andromède. Ce radiant fut déterminé aussi, il y a quelques années, par plusieurs autres observateurs.
- » Les 21 autres météores notés dans la soirée du 24 novembre émanaient des constellations de Cassiopée, du Triangle, du Bélier et de la Girafe.
- » Le 25 novembre, depuis 6^h30^m jusqu'à 17^h30^m, on a vu 11 météores, dont 4 seulement appartiennent aux Andromédides; le radiant de ces dernières, situé près de γ Andromède, est:

$$\alpha = 25^{\circ}$$
, $\delta = +43^{\circ}$.

» Les étoiles filantes qui émanaient de γ Andromède étaient rouges, rapides et brillantes, tandis que celles qui sortaient de τ Andromède étaient moins rapides, faibles et rouge jaunâtre.

» Le 26 novembre, de 8h à 11h 15m, on a vu 4 météores de la constellation d'Andromède; le ciel fut couvert pendant la seconde moitié de la nuit.

» Le 27 novembre, de 6^h3o^m à 12 h , on a aperçu 9 météores, dont 4 émanant d'Andromède et 5 de Cassiopée. »

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur quelques propriétés de certains systèmes de cercles et de sphères. Note de M. C. Guichard, présentée par M. Darboux.

« Je vais indiquer les principales propriétés des systèmes de cercles et de sphères définis dans ma Note du 13 novembre.

» Les sphères I sont des sphères-points, dont le centre M décrit un réseau de lignes de courbure. Les cercles focaux sont des cercles-points ayant pour centre M et situés dans les plans principaux de la surface (M).

» Il en résulte que les courbes I sont des cercles-points dont le centre M décrit un réseau de lignes de courbure, ces cercles étant situés dans le plan tangent à la surface (M). Les sphères focales passent par M et ont pour centres les centres de courbure G, G' de la surface M; ce sont les sphères osculatrices de la surface M.

» Si l'on désigne par Y_4 , Y_2 , Y_3 ; Z_4 , Z_2 , Z_3 les coordonnées de G et de G', par r et ρ les rayons de courbure correspondants, les coordonnées $\xi_4, \ldots, \xi_5; \eta_4, \ldots, \eta_5$ des deux sphères focales seront

$$\begin{split} \xi_1 &= 2 \mu Z_1, & \xi_2 &= 2 \mu Z_2, & \xi_3 &= 2 \mu Z_3, \\ \xi_4 &= i \mu (Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 - \rho^2 + 1), & \xi_5 &= \mu (Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 - \rho^2 - 1), \\ \eta_4 &= 2 \lambda Y_4, & \eta_2 &= 2 \lambda Y_2, & \eta_3 &= 2 \lambda Y_3, \\ \eta_4 &= i \lambda (Y_4^2 + Y_2^2 + Y_3^2 - r^2 + 1), & \eta_5 &= \lambda (Y_4^2 + Y_2^2 + Y_3^2 - r^2 - 1), \end{split}$$

λ et μ étant des facteurs de proportionnalité auxquels il convient de donner les valeurs suivantes:

$$\lambda = \frac{1}{b(r-\rho)}, \qquad \mu = \frac{1}{a(\rho-r)},$$

 $a^2 du^2 + b^2 dv^2$ étant le ds^2 de la représentation sphérique de la surface M; avec ce choix de valeurs pour λ et μ , on aura les équations

$$\begin{cases} \frac{\partial \xi_i}{\partial \varphi} = n \eta_i, & n = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \mu}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial \eta_i}{\partial u} = m \xi_i, & m = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \lambda}{\partial u}, \end{cases}$$

» Si l'on fait

$$\xi_6 = 2i\mu\rho, \quad \eta_6 = 2i\lambda r,$$

on voit que $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_6$; $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_6$ représentent les paramètres directeurs des deux tangentes d'un réseau à ds^2 nul dans l'espace à six dimensions; ce qui est bien conforme à ce résultat que les cercles I correspondent aux réseaux de l'espace à cinq dimensions applicables sur un réseau à une seule dimension. Je montrerai plus tard comment de ces formules on peut déduire une démonstration très simple du théorème de Weingarten sur la déformation des surfaces.

- » Les centres des sphères 2I décrivent des réseaux O ou 2O. Dans le premier cas, leur rayon est constant. Les sphères 2T sont celles pour lesquelles les lignes de courbure se correspondent sur les deux nappes de l'enveloppe.
- » Les plans des courbes 2I enveloppent des réseaux O ou 2O; dans le premier cas, le rayon du cercle est constant; le centre du cercle est le point où le plan touche son enveloppe. Dans tous les cas, les pôles d'un cercle 2I décrivent des réseaux O.
- » Les centres des sphères O décrivent un réseau C. Voici comment on les construit : Soient M et M' deux points qui décrivent des réseaux applicables ; on sait (théorème de M. Beltrami) que si une sphère S de centre M décrit une congruence, la sphère S' de centre M' et qui a même rayon que S', décrit aussi une congruence. Si la sphère S' passe par un point fixe, la sphère S décrit une congruence O et l'on obtient ainsi toutes les congruences O. Si la sphère S' coupe orthogonalement une sphère fixe, la sphère S décrit une congruence 2O; enfin, si la sphère S est quelconque, la congruence S est 3O. On obtient ainsi des congruences 2O ou 3O qui sont particulières.
- » Appelons cercles correspondants les cercles situés dans les plans tangents en M et M' qui viennent coı̈ncider quand on fait rouler M' sur M; les cercles O de M correspondent aux cercles de M' qui sont situés sur une sphère-point fixe; les cercles 2 O de M correspondent aux cercles de M' qui sont situés sur une sphère fixe.
- » Les cercles O sont les cercles, trouvés par Ribaucour, qui sont normaux à une famille de surfaces.
- » Il y a une remarque importante à faire: L'inversion ne change pas la nature d'une congruence de cercles ou d'une congruence de sphères, c'est-à-dire qu'une sphère pI se transforme par l'inversion en une congruence pI.

» Voici maintenant un Tableau qui donne lès systèmes de cercles qui sont harmoniques ou conjugués aux divers systèmes de sphères :

Sphères.	Cercles conjugués.	Cercles harmoniques.
1	0	1 cercle I les autres 2 I
2 I	1 cercle O les autres 2O	$\begin{bmatrix} 2 & \cdots & I \\ \infty^1 & \cdots & 2I \\ \text{les autres} & \cdots & 3I \end{bmatrix}$
31	2 cercles O of 2 O les autres 3 O	$\begin{cases} \infty^1, \dots, 21 \\ \infty^2, \dots, 31 \\ \text{les autres}, \dots, 41 \end{cases}$
0	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	cercles C
20	oc² 2I oc³ 3I les autres 4I	les autres 2C
C		∞^3
2 C		∞^{ξ}

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la théorie des ensembles. Note de M. R. Baire, présentée par M. Picard.

« I. Dans ma Thèse de doctorat (Annali di Matematica, 1899), j'ai traité un certain nombre de questions relatives aux fonctions discontinues de variables réelles, et j'ai montré que leur solution est, en général, intimement liée à celles de certaines questions relatives à la théorie des ensembles de points; c'est ce qui a lieu, en particulier, pour la recherche des fonctions discontinues développables en séries de polynomes. En poursuivant les recherches indiquées au Chapitre III de ce travail, c'est-à-dire en essayant d'obtenir toutes les fonctions discontinues développables en séries doubles, triples, etc., de polynomes, j'ai été conduit à reconnaître que la théorie des ensembles de points, telle qu'elle est envisagée dans les Mémoires de MM. Cantor et Bendixson (Acta mathematica, t. II) et dans ma Thèse, devient insuffisante pour étudier ces nouvelles questions. Il y a

lieu de la remplacer par une théorie plus générale, construite sur des bases nouvelles, et qui comprendra, comme cas particulier, la théorie des ensembles de points dans un continu à n dimensions. Cette dernière théorie est dominée par la notion de point limite; c'est cette notion qu'il s'agit de transformer, de manière à la dégager, non seulement de l'intuition du continu, mais encore de la notion d'inégalité ou de grandeur relative de deux nombres.

- » J'appellerai cette nouvelle théorie : théorie des ensembles de suites d'enters. Je me propose d'en indiquer ici les principes et d'en énoncer quelques théorèmes, en mettant surtout en évidence ceux qui me sont utiles pour la théorie des fonctions. Je crois d'ailleurs que cette théorie peut présenter un certain intérêt en elle-même, indépendamment de ses applications.
- » II. On appelle groupe d'entiers d'ordre p un système de p nombres entiers positifs rangés dans un ordre déterminé, soit $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p)$; il y a des groupes d'ordres 1, 2, 3, ...; on convient de dire que le groupe d'ordre $p(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p)$ est contenu dans chacun des groupes (α_1) , (α_1, α_2) , ..., (α_1, α_2) , ..., (α_1, α_2) . On appelle suite d'entiers une suite infinie d'entiers positifs rangés dans un ordre déterminé, soit

$$(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p, \ldots);$$

on convient de dire que cette suite *est contenue* dans chacun des groupes (α_1) , (α_1, α_2) , ..., $(\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_p)$,

- » Si P est un ensemble de suites d'entiers, on dit qu'une suite A, faisant ou non partie de P, est *limite* pour P, si, quel que soit n, il y a dans P des suites autres que A contenues dans le même groupe d'ordre n que A (c'esta-dire ayant en commun avec A les n premiers nombres). Un ensemble P de suites est dit *fermé*, s'il contient toutes ses suites limites. Un ensemble P fermé de suites est dit *parfait*, si chacune de ses suites est limite pour lui.
- » Soit E un ensemble de groupes d'entiers; on dit que E est complet si, dès qu'un groupe g d'ordre p fait partie de E, les groupes d'ordres $1, 2, \ldots, p-1$, qui contiennent g font aussi partie de E. Un ensemble complet E de groupes est dit fermé, si tout groupe g de E contient au moins un groupe d'ordre supérieur au sien contenu aussi dans E.
- » Étant donné un ensemble complet E de groupes, il peut exister une suite A, telle que tous les groupes contenant A se trouvent dans E; l'ensemble F des suites, telles que A est dit détermné par l'ensemble de groupes E; l'ensemble F, s'il existe, est fermé. Tout ensemble fermé de groupes E détermine un ensemble fermé de suites F; réciproquement,

étant donné un ensemble fermé de suites F, il existe un et un seul ensemble fermé de groupes E, déterminant F; il y a correspondance parfaite entre les divers ensembles fermés de groupes et les divers ensembles fermés de suites. Si F est parfait, on dira que l'ensemble de groupes correspondant E est parfait; pour qu'un ensemble de groupes E soit parfait, il faut et il suffit que tout groupe de E contienne au moins deux groupes d'un même ordre supérieur au sien et contenus aussi dans E.

- » Soit P un ensemble de suites; l'ensemble P' des suites limites de P est dit l'ensemble dérivé de P; P' est fermé. On définit de même P'' dérivé de P', ..., $P^{(n)}$ dérivé de $P^{(n-4)}$, ..., puis P^{ω} , ensemble des suites contenues dans P^n , quel que soit n, ... et d'une manière générale P^{α} , α étant un nombre de la première ou de la deuxième classe.
- » Si P est un ensemble fermé quelconque, il existe toujours un nombre α tel que $P^{\alpha} = P^{\alpha+1} = \dots$; ou bien P est dénombrable, ou bien il se compose d'un ensemble dénombrable et d'un ensemble parfait.
- » Considérons un ensemble parfait de groupes E, déterminant un ensemble parfait de suites F. On dit que l'ensemble de suites P, contenu dans F, est non dense dans F (ou dans E) si tout groupe de E contient au moins un groupe de E ne contenant aucune suite de P. On dit que P, contenu dans F, est de première catégorie par rapport à F s'il existe une infinité dénombrable d'ensembles P_4 , P_2 , ..., P_n , ..., dont chacun est non dense dans F, et tels que toute suite de P fait partie de l'un au moins des ensembles P_4 , P_2 , ..., P_n , Un ensemble qui n'est pas de première catégorie est dit de seconde catégorie.
- » Un ensemble parfait de suites F est de seconde catégorie par rapport à lui-même.
- » Si un ensemble Q contenu dans l'ensemble de suites F, déterminé par l'ensemble de groupes E, est de seconde catégorie, il existe un groupe g de E tel que, dans tout groupe de E contenu dans g, la portion de Q qui y est contenue est de seconde catégorie.
- » Si P est de première catégorie, si Q est de seconde catégorie, F-P et Q ont des suites communes, qui constituent un ensemble de seconde catégorie.
- » III. Nous considérerons des éléments constitués par une même lettre x affectée d'une infinité d'indices, ces indices étant des entiers positifs rangés dans un ordre déterminé : la forme générale de ces éléments sera $x_{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p, \ldots}$. Nous conviendrons de dire qu'un tel élément est contenu dans le groupe $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p)$.

» Je me propose d'indiquer, dans une prochaine Note, quelques applications de la théorie précédente à la théorie des fonctions. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé, présentée par M. Appell.

« Considérons une équation

$$\frac{d^2Y}{dX^2} = R\left(\frac{dY}{dX}, Y, X\right),$$

où R est rationnel en $\frac{dY}{dX}$, algébrique en Y, analytique en X. J'ai formé explicitement toutes les équations (I) à points critiques fixes (Comptes rendus, 1898). Le problème inverse se pose naturellement : L'équation (I) étant donnée, reconnaître si ses points critiques sont fixes. J'ai résolu complètement ce problème dans le cas où R est rationnel en Y (Comptes rendus, 13 novembre 1899) : on sait alors reconnaître algébriquement (') si l'équation (I) a ses points critiques fixes et (quand il en est ainsi) la ramener par une transformation algébrique à un des vingt-trois types (intégrables ou irréductibles) que j'ai énumérés.

» Étudions maintenant le même problème en supposant R non plus rationnel, mais algébrique en Y. Tout d'abord R doit être de la forme

$$A(Y, X)Y'^{2} + B(Y, X)Y' + C(Y, X),$$

et les fonctions algébriques A, B, C de Y (où X est regardé comme un paramètre) doivent s'exprimer rationnellement à l'aide soit d'un paramètre y, soit de y et de $\sqrt{y(y-1)[y-a(X)]}$ (²), la fonction y(X) ayant des points critiques fixes en même temps que Y(X). Dans le premier cas, si l'on substitue à Y la fonction y, on est ramené aux équations (I) où R est rationnel en y. Dans le second cas, posons x = a(X) si a(X) n'est pas

⁽¹⁾ Par conditions (ou opérations) algébriques, j'entends des conditions (ou des opérations) algébriques entre les coefficients a(X), etc. de (I). De même, par transformation algébrique, j'entends une transformation $y = \varphi(Y, X)$, $x = \psi(X)$ où φ est algébrique en Y et où les fonctions φ , ψ de X s'expriment algébriquement à l'aide des a(X) et de leurs dérivées.

^(°) Ce qu'on sait reconnaître algébriquement.

une constante, et x = X si a est constant; la nouvelle équation en y(x) doit coïncider avec une des deux suivantes :

$$\begin{cases} y'' = y'^2 \left[\frac{3y^2 - 2(1+\alpha)y + \alpha}{2P} + \frac{\beta}{\sqrt{P}} \right] + a(x)y' + b(x)\sqrt{P}, & \left[\text{ou} \frac{y'}{\sqrt{P}} = u, u' = \beta u^2 + au + b \right], \\ \left[P \equiv y(y-1)(y-\alpha), & \alpha = \text{const. numérique}, & \beta = \text{o} \quad \text{ou} \quad \frac{i\pi}{\omega}, \quad 2\omega \text{ période de } \frac{dy}{\sqrt{P}} \right], \\ (z^2) \quad y'' = \frac{y'^2}{2} \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-1} + \frac{1}{y-x} \right) + y' \left(\frac{1}{x-y} + \frac{1}{1-x} - \frac{1}{x} \right) + \frac{y(y-1)}{2x(x-1)(y-x)} + a(x)\sqrt{y(y-1)(y-x)}. \end{cases}$$

» Nous arrivons donc à ce théorème : Étant donnée une équation (I), on sait, à l'aide d'un nombre fini d'opérations algébriques extrêmement simples, reconnaître si elle a ses points critiques fixes et, quand il en est ainsi, la ramener à un des types (1), (2), ..., (25). Il y a toutefois un cas d'exception, le cas où l'équation (I) se trouve ramenée au type (24) avec $\beta \neq 0$; la condition supplémentaire $\beta = \frac{i\pi}{\omega}$ est transcendante. Ce type (24) $\left(\text{où } \beta = \frac{i\pi}{\omega} \right)$ est le seul dont l'intégrale possède des singularités essentielles mobiles ; ces singularités sont des points essentiels isolés.

» Quant aux 25 types énumérés, d'après le Tableau que j'en ai donné, ils sont tous réductibles aux équations linéaires et aux quadratures, sauf les six types (25), (23), (21), (20) et (19), qui se ramènent à quatre types irréductibles, à savoir le type bien connu (25) et les trois types:

$$y'' = 6y^2 + x$$
, $y'' = 2y^3 + xy + \alpha$, $y'' = y'^2 - \frac{yy'}{x} - \alpha y^4 - \frac{\beta y^3}{x} + \frac{\gamma y}{x} + \delta$.

- » L'intégrale des deux premiers est une fonction y(x) méromorphe dans tout le plan, et il en est de même pour le troisième, si l'on prend comme nouvelle variable indépendante $\xi = \log x$. Les transcendantes uniformes ainsi engendrées sont irréductibles aux transcendantes classiques et se calculent à l'aide de fonctions entières qui vérifient (pour chacun des trois types) une équation très simple du 3° ordre, que j'ai déjà indiquée.
 - » Les résultats précédents résolvent plusieurs problèmes importants.
- » PROBLÈME I. Former toutes les équations (I), où R est rationnel en Y', algébrique en Y et en X, dont les points critiques sont fixes. Il suffit, dans les équations (1), (2), ..., (25) [le type (20) étant écarté], d'assujettir les fonctions arbitraires a(x), ..., qui y figurent, à être algébriques, puis d'effectuer sur ces équations la transformation $Y = \varphi(y, x)$, $X = \psi(x)$, la plus générale, où φ et ψ sont algébriques en x et rationnels

soit en y, soit [pour les types (24) et (25)] en y et $\sqrt{y(y-1)(y-g)}$, g désignant x pour (25) et la constante α pour (24).

- » Problème II. Former toutes les équations Y'' = R(Y', Y), où R est rationnel en Y', algébrique en Y, indépendant de X, dont les points critiques sont fixes.
- » Il suffit d'écarter du Tableau des types (1), (2), ..., (25) les 7 types (25), (23), (22), (21), (20), (19) et (10), et de remplacer, dans les types restants, les fonctions arbitraires a(x). ..., par des constantes; puis d'effectuer sur ces équations la transformation $Y = \varphi(y)$ la plus générale oû φ est rationnel en y, ou [pour le type (24)] en y et $\sqrt{y(y-1)}(y-\alpha)$.
- » D'après le Tableau même, ces équations se ramènent toutes sans intégration à une équation de Riccati, où une équation

$$\frac{dy}{\sqrt{y(y-1)(y-\alpha)}} = a(x) dx,$$

équations dont les coefficients sont des fonctions rationnelles de $x+x_0$, ou de $e^{g(x+x_0)}$ ou de $\gamma(x+x_0,g_2,g_3)$, $\gamma'(x+x_0,g_2,g_3)$. J'ai déjà établi ce dernier théorème (*Comptes rendus*, juillet 1894), mais par une méthode bien plus longue et compliquée.

» Je voudrais comparer enfin les résultats précédents avec quelques théorèmes généraux que j'ai établis sur les équations du second ordre à points critiques fixes

(II)
$$F(\gamma'', \gamma', \gamma, x) = 0,$$

F désignant un polynome en y'', y', y, analytique en x. Pour de telles équations, deux cas généraux sont à distinguer suivant que l'on peut ou non choisir les constantes d'intégration de façon qu'une au moins de ces constantes figure algébriquement dans y(x). Dans le premier cas, j'ai montré que l'équation se ramène aux équations linéaires et aux quadratures; le second cas, le cas où y(x) est une fonction essentiellement transcendante des deux constantes, peut seul conduire à des transcendantes uniformes nouvelles. Le Tableau $(1) \dots (25)$ fournit une vérification détaillée de ces théorèmes.

- » Dans mes Leçons de Stockholm, j'ai de plus indiqué comme vraisemblables ces deux théorèmes;
- » 1° Si l'intégrale de (II) a ses points critiques fixes mais présente des singularités essentielles mobiles, ces singularités sont des points essentiels isolés et l'équation n'est pas irréductible.

» 2° Si l'intégrale de (II) a ses points critiques fixes et est une fonction essentiellement transcendante des deux constantes, la surface algébrique F=0 (où X est un paramètre) correspond à un cylindre $v^2=u(u-1)(u-a)$ de l'espace (u, v, w).

» Ces deux théorèmes se trouvent démontrés rigoureusement pour les équations (II) du premier degré en y". »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Généralisation d'une formule de Gauss.

Note de M. E. Busche, présentée par M. Hermite.

« La formule très connue de Gauss

(1)
$$\sum_{r=1}^{\frac{p-1}{2}} \mathcal{E}\left(\frac{q\,r}{p}\right) + \sum_{r=1}^{\frac{q-1}{2}} \mathcal{E}\left(\frac{p\,r}{q}\right) = \frac{p-1}{2} \cdot \frac{q-1}{2},$$

où $\mathcal{L}(x)$ désigne l'entier contenu dans x, est le premier membre d'une longue série de théorèmes plus généraux dus à Eisenstein, Dirichlet, Stern, Sylvester et à beaucoup d'autres auteurs. C'est pourquoi j'espère que la formule (2) indiquée ci-dessous, qui me semble être la source de tous ces théorèmes, pourra intéresser les Géomètres.

» Soient

$$a_{\nu_a} < a_{\nu_a+1} < \ldots < a_{n_a}; \quad b_{\nu_b} < b_{\nu_b+1} < \ldots < b_{n_b}; \qquad c_{\nu_o} < c_{\nu_c+1} < \ldots < c_{n_o}$$

des nombres réels représentés par des points d'une droite. Par $a_x(b)$ je désigne l'indice y du nombre b_x qui satisfait à la condition

$$b_{y<}a_x< b_{y+i},$$

par $b_y(a)'$ l'indice x du nombre

$$a_x < b_y \leq a_{x+1}$$
.

» Les symboles $a_x(c)$, $b_y(c)'$, $c_x(a)'$, $c_x(b)'$ ont la signification correspondante. Une différence entre les symboles accentués et non accentués existe seulement au cas que deux ou trois des nombres a, b, c coıncident : un nombre c est regardé comme situé devant un nombre b ou a coıncidant avec c, et un nombre b comme situé devant un nombre a coıncidant avec b. Tous les nombres a, b, c sont contenus dans l'intervalle de a à b b a (a excl., b incl.), à l'exception de a_{v_a} , b_{v_b} , c_{v_c} qui sont b a.

» En faisant usage de ces notations, on a l'équation suivante, où f(x, y, z) est une fonction arbitraire des variables réelles x, y, z;

$$(2) \begin{cases} \sum_{x=v_{a}+1}^{n_{a}} \{ \hat{s}[x, a_{x}(b), a_{x}(c)] - \hat{s}[x-1, a_{x}(b), a_{x}(c)] \}, \\ + \sum_{y=v_{b}+1}^{n_{b}} \{ \hat{s}[b_{y}(a)', y, b_{y}(c)] - \hat{s}[b_{y}(a)', y-1, b_{y}(c)] \}, \\ + \sum_{z=v_{c}+1}^{n_{c}} \{ \hat{s}[c_{z}(a)', c_{z}(b)', z] - \hat{s}[c_{z}(a)', c_{z}(b)', z-1] \}, \\ = \hat{s}(n_{a}, n_{b}, n_{c}) - \hat{s}(v_{a}, v_{b}, v_{c}). \end{cases}$$

» En effet, si, pour $v_a < x \geq n_a$, on a $a_x(b) = y$, $a_x(c) = z$, un terme de la première somme sera f(x, y, z). Le nombre a_x n'étant pas le plus grand de tous les nombres a, b, c, il y aura un nombre voisin à droite de a_x qui pourra être ou a_{x+i} ou b_{y+i} ou c_{z+i} . En tous cas, il y a évidemment un seul terme -f(x, y, z) qui se trouve dans la première somme, si a_{x+i} , dans la seconde, si b_{y+i} , dans la troisième, si c_{z+i} est voisin de a_x . Ainsi, à chaque terme f(x, y, z) de la partie à gauche de l'équation répond un seul terme égal et de signe contraire, à l'exception du terme $f(n_a, n_b, n_c)$, appartenant ou à la première, ou à la seconde, ou à la troisième somme, suivant que le nombre a_{n_a} , ou b_{n_b} , ou c_{n_a} est le plus grand de tous les nombres a, b, c. Le seul terme négatif qui reste est $-f(v_a, v_b, v_c)$.

» Il est clair qu'on peut écrire une formule tout à fait analogue à (2) avec deux ou plus de trois sommes, en faisant usage de deux ou plus de trois systèmes de nombres a, b, c, d, \ldots et d'une fonction arbitraire f(x, y) ou $f(x, y, z, u, \ldots)$.

» L'équation (1) est un cas particulier de (2). Prenons, pour le montrer, $\alpha = 0$, $\beta = \frac{4}{2}pq$, $\alpha_x = qx$, by = py, où p et q sont deux nombres premiers impairs. On a maintenant

$$a_x(b) = \mathcal{E}\left(\frac{q\,x}{p}\right), \qquad b_y(a) = \mathcal{E}\left(\frac{p\,y}{q}\right),$$

où l'accent de $b_y(a)$ peut être retranché, parce qu'aucun nombre a ne peut coïncider avec un nombre b. En posant f(x, y) = xy, la formule (t) résulte immédiatement.

» Pour faire une application plus générale de (2), désignons par a(x), b(x), c(x) des fonctions continues, de telle sorte que leurs valeurs situées

entre les limites α et β croissent toujours lorsque x augmente, et par A(x), B(x), C(x) les fonctions inverses de a(x), b(x), c(x). Si l'on pose

$$a_x = a(x), \quad b_y = b(y), \quad \ldots,$$

on a, supposant $a_x(b) = y$.

$$b(y) = a(x) < b(y + 1),$$

d'où

$$y = B[a(x)] < y + \epsilon$$

ou

$$a_x(b) = \varepsilon[Ba(x)],$$

en écrivant Ba(x) au lieu de B[a(x)]. De même, on obtient

$$b_{y}(a)' = \varepsilon[\Lambda b(y)]', \ldots$$

La fonction $\mathcal{E}(x)'$ désigne l'entier défini par

$$\varepsilon(x)' < x = \varepsilon(x)' + 1.$$

» Comme on a

$$v_a = \varepsilon[\Lambda(\alpha)], \quad n_a = \varepsilon[\Lambda(\beta)], \quad \dots$$

on trouve de (2) l'équation suivante :

(3)
$$\sum_{\substack{\mathcal{E}[\mathbf{A}(\alpha)]+1\\\mathcal{E}[\mathbf{B}(\beta)]}} (\mathfrak{f}|x,\,\mathcal{E}[\mathbf{B}a(x)],\,\mathcal{E}[\mathbf{C}a(x)]| - \mathfrak{f}|x-1,\,\mathcal{E}[\mathbf{B}a(x)],\,\mathcal{E}[\mathbf{C}a(x)]|) \\ + \sum_{\substack{\mathcal{E}[\mathbf{B}(\beta)]+1\\\mathcal{E}[\mathbf{C}(\beta)]}} (\mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}b(y)]',\,y,\,\mathcal{E}[\mathbf{C}b(y)]| - \mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}b(y)]',\,y-1,\,\mathcal{E}[b(y)]|) \\ + \sum_{\substack{\mathcal{E}[\mathbf{C}(\beta)]+1\\\mathcal{E}[\mathbf{C}(\beta)]}} (\mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}c(z)]',\,\mathcal{E}[\mathbf{B}c(z)]',\,z| - \mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}(z)]',\,\mathcal{E}[\mathbf{B}c(z)]',\,z-1|) \\ = \mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}(\beta)],\,\mathcal{E}[\mathbf{B}(\beta)],\,\mathcal{E}[\mathbf{C}(\beta)]| - \mathfrak{f}|\mathcal{E}[\mathbf{A}(\alpha)],\,\mathcal{E}[\mathbf{B}(\alpha)],\,\mathcal{E}[\mathbf{C}(\alpha)]|.$$

$$\text{On pourrait déduire une formule sur la fonction } \mathcal{E}(x),\,\text{plus générale}$$

» On pourrait déduire une formule sur la fonction $\mathcal{E}(x)$, plus générale que (3) de l'équation (2), si l'on supposait quelques-unes des fonctions $a(x), b(x), \ldots$ décroissantes, lorsque x augmente, mais comme cela exigerait un calcul un peu long, je me borne à renvoyer le lecteur à un petit Mémoire : Ein Beitrag zur Differenzenrechnung und zur Zalhen-theorie, qui va paraître dans les Mathematische Annalen. J'y démontre une formule de Dirichlet de cette espèce (OEuvres complètes, t. II, p. 101), à l'aide d'un cas spécial de la formule (2). »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la transformation des fonctions abéliennes.

Note de M. G. Humbert, présentée par M. C. Jordan.

« Soit un système de fonctions abéliennes à deux variables, de périodes

supposons que l'on ait

$$(\mathfrak{s}) \qquad \qquad g' = 3g;$$

à cette relation singulière entre les périodes répond, entre les modules des fonctions abéliennes, une relation qui est algébrique, et qu'on peut obtenir de la manière suivante :

» Considérons une conique, et faisons correspondre à chacune de ses tangentes, d'une manière univoque, un argument x; soient x_1, \ldots, x_n les arguments de six tangentes. Le radical

$$\sqrt{(x-x_1)(x-x_2)\dots(x-x_6)}$$

conduira à des fonctions abéliennes dont les périodes vérifient la relation (1) si les six tangentes peuvent se répartir en trois couples, A et A', B et B', C et C', de telle sorte qu'il existe un et un seul système simplement infini de cubiques planes passant par les sommets des trois couples et touchant en outre les six droites.

» Cette condition est équivalente à la suivante, moins symétrique, mais plus avantageuse pour le calcul : il existe une cubique et une seule, passant par les sommets des trois couples, ayant un point double au point d'intersection de A et de B, et touchant en outre les droites A', B', C et C'. Sous cette forme, on arrive à obtenir, sans trop de peine, la relation modulaire entre x_1, x_2, \ldots, x_6 . Afin de simplifier, on peut supposer, comme on en a le droit.

$$x_1 = \infty$$
, $x_2 = 0$, $x_3 = 1$, $x_4 = k^2$, $x_5 = l^2$, $x_6 = m^2$,

et si l'on fait pour abréger

$$k'^2 = m^2 \frac{1 - k^2}{m^2 - k^2}, \qquad \ell'^2 = m^2 \frac{1 - \ell^2}{m^2 - \ell^2},$$

l'équation modulaire entre k, l, m, qui correspond à la relation (1) entre

les périodes, est

(2)
$$\begin{cases} (m^2 - klk'l')(l'k - lk') - 4mklk'l' \\ = m(l'k + lk')^2(kk' - ll')\frac{1}{\sqrt{k^2 - l^2}\sqrt{k'^2 - l'^2}} \end{cases}$$

- » L'intérêt du cas particulier (1) considéré est qu'il fournit l'exemple le plus simple possible de ces transformations singulières du premier ordre dont j'ai déjà eu l'occasion de parler, et qui conduisent d'un système de fonctions abéliennes à des fonctions abéliennes de modules différents. Sous une autre forme, une surface hyperelliptique répondant à des modules k^2 , l^2 , m^2 , qui vérifient (2), correspond point par point à une surface de modules k^2 , l^2 , m^2 , sans que les systèmes de modules k^2 , l^2 , m^2 et k^2 , l^2 , m^2 puissent se ramener l'un à l'autre par une transformation du premier ordre ordinaire d'Hermite.
- » Il s'agirait maintenant d'exprimer les modules k_1^2 , l_1^2 , m_4^2 , conjugués des modules k^2 , l^2 , m^2 , en fonction de ces derniers : je n'ai pas réussi, à cause de la longueur des calculs, à obtenir explicitement ces expressions qui paraissent, a priori, devoir être fort compliquées; mais la Géométrie en donne une représentation assez élégante.
- » Supposons vérifiée l'équation (2), et formons, avec les trois couples de droites considérées plus haut, un hexagone (de Brianchon) en prenant ces droites dans l'ordre ABCA'B'C', de manière que deux droites d'un même couple, telles que A et A', soient des côtés opposés de l'hexagone: il existe une courbe, C4, du quatrième ordre, unicursale, inscrite et circonscrite à l'hexagone; les modules k^2 , l^2 , m^2 sont les rapports anharmoniques quatre à quatre des six côtés de l'hexagone considérés comme tangents à une conique; les modules conjugués, k_1^2 , l_1^2 , m_4^2 sont les rapports anharmoniques quatre à quatre des six sommets de l'hexagone, considérés comme situés sur la courbe unicursale C4.

ÉLECTRICITÉ. — Influence des rayons X sur la résistance électrique du sélénium (¹). Note de M. Perreau, présentée par M. Mascart.

« L'intérêt que présente la connaissance de la nature des rayons X m'a conduit à chercher s'ils exercent sur la résistance électrique du sélénium

⁽¹⁾ Travail fait au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

l'influence singulière que produit la lumière, influence signalée en 1873 par W. Smith et utilisée par Graham Bell dans son radiophone en 1878.

- » L'expérience a répondu affirmativement.
- » La résistance du sélénium a été faite suivant la technique indiquée par M. Mercadier (rubans de laiton de omm, 1 d'épaisseur et de 2^m de long, papier parchemin de omm, 4 d'épaisseur). Elle était placée dans un circuit comprenant un élément Daniell, un commutateur, une boîte de résistances et un galvanomètre. Elle était contenue dans une boîte en zinc qu'on pouvait fermer avec une plaque mince d'aluminium.
- » Au début, dans l'obscurité, la résistance était égale à 40000 ohms; à la lumière diffuse ou à celle d'un bec de gaz placé à 1^m, 50, elle tombait rapidement à 33000 ohms, puis, placée de nouveau à l'obscurité, revenait à sa première valeur au bout d'un temps très court.
- » Éclairée par des rayons X venant d'un tube de Crookes (tube Chabaud), dont l'anticathode était à une distance d'environ o^m, o5, elle diminuait rapidement jusqu'à 34000 ohms, éprouvait de part et d'autre de cette valeur de faibles variations tenant sans doute à celles de l'intensité des rayons fournis par le tube.
- » Les rayons X supprimés, la résistance revenait à sa première valeur plus lentement qu'après l'action de la lumière ordinaire.
- » Cette action diminue quand on éloigne le tube de Crookes; elle était encore sensible à une distance de om, 17. Elle varie avec la nature des corps interposés comme le fait prévoir leur transparence pour les rayons X. Aucun effet n'était sensible en interposant une lame de plomb de 1^{mm} d'épaisseur. Cette résistance de 40000 ohms au début a augmenté graduellement pour devenir égale à 55000 ohms dans l'obscurité au bout de six jours, mais présente toujours la même diminution sous l'influence des rayons X.
- » J'ai fait agir aussi sur cette résistance des oscillations électriques à la fois pour voir s'il ne fallait pas se méfier d'un effet Branly et si les vibrations hertziennes produisaient une modification de la résistance du sélénium. Le résultat a été négatif, bien qu'un résonateur non à l'unisson du vibrateur donnât des étincelles au delà de la résistance du sélénium.
- » Je me propose de construire des formes de résistances plus sensibles et aussi d'étudier cette même action des rayons X sur d'autres corps. »
- PHYSIQUE. Sur la constatation de la fluorescence de l'aluminium et du magnésium dans l'eau et dans l'alcool sous l'action des courants de la bobine d'induction. Note de M. Thomas Tommasina, présentée par M. A. Cornu.
- « Au mois de juillet dernier, j'avais entrevu une faible fluorescence dans l'extrémité la plus large d'un tube focus rempli d'eau distillée en regardant

dans la direction du disque cathodique qui se trouvait à l'autre extrémité. J'ai repris l'étude de ce phénomène avec un tube ovoïde, de ceux créés par Crookes pour observer la phosphorescence de différents corps, dans l'air raréfié, sous l'action des rayons cathodiques.

- » Dans cette ampoule remplie d'eau distillée, les électrodes en aluminium situées du même côté et formant deux miroirs concaves ont été reliées au pôle positif, tandis qu'un fil de platine servait de cathode. Ayant fait l'obscurité dans la salle, j'ai vu que les deux miroirs étaient devenus fluorescents. En augmentant l'intensité du courant, la lueur devint assez brillante pour illuminer non seulement l'eau et le verre de l'ampoule, mais aussi les objets proches. Ayant remplacé le fil de platine par un fil d'ammonium, je l'ai vu devenir lumineux, en même temps que les disques, lesquels, comme le fil, étaient recouverts d'un grand nombre de petites bulles gazeuses avec de minuscules étincelles; mais la fluorescence existait aussi dans les endroits où il n'y avait ni étincelles ni bulles. La luminosité ayant un caractère pulsatoire très prononcé, en faisant les interruptions du primaire à la main, j'ai constaté que l'extra-courant direct d'ouverture rendait lumineuse l'anode et celui de fermeture la cathode; c'est donc une fluorescence anodique. Bien que les deux électrodes semblent lumineuses en même temps, l'action est alternative en réalité.
- » En approchant dans différentes positions un écran au platinocyanure de baryum, je n'ai pas aperçu de fluorescence. J'ai pu au contraire, dans l'obscurité absolue, photographier l'ampoule, dont les deux miroirs ont donné une faible image en quatre minutes de pose, et une très bonne en trente-deux minutes; dans cette dernière on voit, bien que très légèrement marqué, le contour de l'ampoule et un des fils conducteurs externes.
- » Pour étudier le phénomène en variant les métaux et les liquides, j'ai adopté un récipient cylindrique en verre, dans lequel plongent parallèlement deux fils ou deux lames métalliques. Seuls, l'aluminium et, à un degré moindre, le magnésium deviennent lumineux. Le platine, l'argent, le cuivre, le laiton, le zinc, l'étain ne semblent rien produire. Pour les deux premiers, j'ai constaté aussi que la fluorescence augmente et devient plus blanche avec l'intensité du courant et diminue avec l'augmentation de la surface des électrodes.
- » Dans un voltamètre, contenant deux lames rectangulaires de platine disposées parallèlement et fixées au fond par des conducteurs les reliant chacune à un serre-fils extérieur, j'ai placé entre les lames de platine une lame mince en aluminium. Faisant anode celle-ci et cathode l'une des lames de platine, l'aluminium ne devenait lumineux que sur la face en regard de la lame de platine en circuit. Lorsque les électrodes de platine étaient toutes les deux reliées au pôle négatif, l'anode d'aluminium devenait lumineuse sur ses deux faces. En laissant comme écran la lame d'aluminium hors circuit, l'une des lames de platine étant anode et l'autre cathode, j'ai vu la lame d'aluminium devenir encore lumineuse des deux côtés si elle était disposée parallèlement,

et seulement dans les parties les plus proches des électrodes de platine lorsqu'elle était hors de l'espace compris entre les premières et disposée normalement aux mêmes.

- » Pour éviter les réflexions des parois en verre, j'ai répété les expériences dans une grande cuve rectangulaire en ébonite que j'ai divisée en long par une paroi étanche en fer-blanc épais.
- » Les deux compartiments remplis d'eau ordinaire ont reçu chacun un fil d'aluminium, reliés l'un au pôle positif et l'autre au négatif de la bobine. Immédiatement les parties immergées des deux fils devinrent lumineuses avec dégagement de bulles gazeuses qui montaient à la surface, mais celles-ci sans aucune lueur visible. Ayant substitué à la lame métallique une autre lame en verre, j'ai encore observé la fluorescence des deux fils immergés un de chaque côté de la lame de verre sans la toucher.
- » Une série d'expériences avec l'aluminium et le magnésium m'ont permis de constater que la lueur se manifeste même si les lames ont été polies, mais qu'elle se produit plus vite lorsque les lames, ayant déjà servi, sont couvertes d'une légère couche d'oxyde; dans ce cas, la lueur est plus vive. Ayant enlevé l'oxyde sur une partie d'une lame, j'ai observé que la partie polie devenait bien moins lumineuse que celle recouverte d'oxyde. On pourrait en déduire que l'oxyde joue un rôle, et même que c'est lui qui devient fluorescent.
- » Quant aux liquides dans lesquels le phénomène se manifeste, les meilleurs sont l'eau distillée et l'alcool; viennent ensuite l'eau ordinaire et même l'eau contenant quelques gouttes d'acide sulfurique. Dans les huiles diélectriques telles que la vaseline, le pétrole, etc., je n'ai rien pu obtenir.
- » Comme explication du phénomène, je serais disposé à admettre qu'il est produit pendant l'électrolyse par les décharges successives dans les deux sens, entre le métal et le liquide à travers la mince couche très diélectrique formée par l'oxyde. Le passage du flux électrique à travers l'oxyde serait la cause directe de la fluorescence. »
- CHIMIE MINÉRALE. Dissociation par l'eau de l'iodomercurate d'ammoniaque et de l'iodomercurate de potasse. Note de M. MAURICE FRANÇOIS, présentée par M. Henri Moissan.
- « L'étude de l'action de l'eau sur l'iodomercurate d'ammoniaque et sur l'iodomercurate de potasse montre que la décomposition de ces sels par une quantité d'eau limitée obéit aux lois de la dissociation des sels par l'eau, lois établies par M. Ditte. C'est ce résultat que je voudrais présenter dans cette Note.

IODOMERCURATE D'AMMONIAQUE: Hg I2Az H4I, H2O.

- » Décomposition complète. C'est celle qui se produit quand on verse de l'eau en grande quantité sur les cristaux de Hg1²AzH⁴I,H²O; soit, par exemple, 100° d'eau sur 55° de ce corps. Il se dépose Hg1² rouge surmonté par une liqueur jaune, solution saturée de Hg1² dans AzH⁴I (¹).
- » Décomposition limitée. Elle se produit quand on verse une quantité très faible d'eau sur l'iodomercurate; soit, pour fixer les idées, 5^{co} d'eau sur 25^{gr} d'iodomercurate (avec 20^{co} d'eau pour 25^{gr} de sel, la décomposition est déjà complète pour la température de 20^{co}). Il se produit de l'iodure mercurique qui se dépose mêlé de cristaux inaltérés d'iodomercurate conservant leur couleur; le dépôt est surmonté d'un liquide jaune. La décomposition est donc limitée; il se produit un état d'équilibre et la composition du liquide reste constante lorsqu'on fait varier les quantités d'eau ajoutées, aussi longtemps qu'il reste des cristaux d'iodomercurate non décomposés.
- » Dans cette décomposition limitée, il est à remarquer que le liquide, séparé des cristaux d'iodomercurate et d'iodore mercurique qu'il baignait, laisse déposer abondamment des cristaux d'iodomercurate par le moindre refroidissement (refroidissement d'un demi-degré). Ce fait, qui force à opérer les déterminations à une température absolument constante, semble avoir une certaine valeur pour établir que, au moment de l'équilibre, le liquide est une solution saturée de HgI²AzH⁴I, H²O dans l'iodure d'ammonium provenant de la dissociation.
- » Dans une série de tubes à essai bouchés, placés dans un étuve bien réglée à 20°, on met 25% d'iodomercurate d'ammoniaque crist. Dans chacun des tubes, on verse, en une seule fois, un certain volume d'eau préalablement portée à 20°. Après quarante-huit heures de contact et agitation fréquente, on prélève directement sur le liquide surnageant limpide 1° de liqueur pour y doser, par électrolyse, le mercure et l'iode; 1° pour y doser l'ammoniaque. On transforme ensuite, par calcul, le mercure en iodure mercurique, puis, retranchant l'iode combiné au mercure de l'iode total dosé, on a l'iode à l'état d'iodure d'ammonium.
 - « Résultats trouvés :

25gr iodomercurate Hg I2AzH4I, H2O; To= 200

	Eau employée.	HgI ² dans 100°°.	Az H¹ I dans 100°°.
I	5	61,800	30,409
II	7	61,120	30,409
HI	10	61,199	30,825

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 1456.

» Si l'on admet que, dans l'état d'équilibre, tout le mercure dissous est à l'état de Hg l² Az H¹ l, H² O, et si l'on se sert des chiffres précédents pour calculer les quantités de Hg l² Az H⁴ l, H² O et de Az H⁴ l libre dans la liqueur, on a :

	Hg I2Az H4I, H2O	Az H ⁴ I libre
·	dans 100°°. ,	daus 100°°.
I	83,980	10,674
II	83,062	10,869
III	83,169	11,281

- » Action inverse. Elle a été pratiquée en mettant en contact avec un excès d'iodure mercurique des solutions d'iodure d'ammonium contenant de 35⁵⁷ à 80⁵⁷ d'iodure d'ammonium par 100°, et laissant quarante-huit heures à 20° avec agitations fréquentes. L'iodure d'ammonium forme avec l'iodure mercurique de l'iodomercurate qui se dépose en cristaux; il reste un excès d'iodure mercurique.
 - » L'état d'équilibre étant atteint, on a trouvé :

HgI ² dans 100°.	Az H4I dans 100°°.
61gr, 263	30gr, 488

et en faisant le calcul ci-dessus indiqué :

C. R., 189

IODOMERCURATE DE POTASSE : Hg I2KI, 1,5H2O.

- » L'étude de l'action de l'eau sur ce corps a été conduite comme celle de l'iodomercurate d'ammoniaque et donne lieu aux mêmes remarques.
- » Décomposition complète. Elle se produit quand on verse une grande quantité d'eau sur l'iodomercurate de potasse : soit 100°° d'eau sur 55° de ce corps. Il se dépose de l'iodure mercurique; le liquide surnageant est une solution saturée de Hgl'dans KI.
 - » Décomposition limitée. 25gr iodomercurate Hg I2KI, 1,5H2O; To=200.

	Eau ajoutée.	Hg I2 dans 100°c.	KI dans 100°c
1	$^{ce}_{2,\tilde{5}}$	116,11	62,722
II	3,5	116,22	63,036
III	5	116,45	62,657

» Si l'on admet que tout le mercure dissous est à l'état de Hg I² KI, 1,5 H²O et si l'on calcule les quantités de ce sel dissous et de KI libre, on a :

Н	g I ² KI, 1,5 H ² C dans 100°°.	KI libre dans 100°.	
I	165,45	20,285	
11	165,60	20,560	
III	165,94	20,094	
99, 2º Semestre. (T. CXXIX,	N° 23.)	. ,	128

» Action inverse. — On la pratique en mettant au contact d'un excès d'iodure mercurique, à la température de 20°, des solutions d'iodure de potassium pur contenant 90° à 100° d'iodure de potassium par 100°. On trouve après équilibre :

 HgI^2 dans 100°°. $16g^r$, 45

* CI dans 100°°.

et en faisant le calcul ci-dessus indiqué :

 $\rm Hg\,I^2KI,~1,5~H^2\,O$ dans 100°°. $\rm 165^{gr},94$

KI libre dans 100°°. 20gr, 251

- » Dans le but de contrôler les résultats ci-dessus, j'ai déterminé pour la température de 20° la solubilité de l'iodure mercurique dans des solutions d'iodure d'ammonium de richesse croissante; puis, la solution d'iodomercurate HgI²AzH⁴I, H²O dans des solutions d'iodure d'ammonium de plus en plus concentrées. Ces deux séries de déterminations ont fourni deux courbes régulières dont le point commun correspond à l'état d'équilibre étudié plus haut, que l'on retrouve deux fois par ce procédé. Faisant alors agir sur une quantité fixe d'iodomercurate HgI²AzH⁴I, H²O crist., des quantités d'eau croissantes, analysant les liquides pour avoir la teneur en iodure mercurique et en iodure d'ammonium, j'ai obtenu une courbe qui concorde bien avec la première; c'est-à-dire avec celle qui exprime la solubilité de l'iodure mercurique dans des solutions d'iodure d'ammonium de richesse croissante.
 - » Le même travail a été fait pour l'iodomercurate de potasse.
- » Conclusions. La décomposition de l'iodomercurate d'ammoniaque Hg I²AzH¹I, H²O par de faibles quantités d'eau est limitée et réversible; elle obéit aux lois de la dissociation des sels par l'eau. Il en est de même de la décomposition de l'iodomercurate de potasse Hg I²KI, 1,5 H²O. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la liqueur contient une quantité de AzH¹I ou de KI libre constante pour une température donnée. »

THERMOCHIMIE. — Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique, comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique. Note de M. J.-A. Muller.

« En neutralisant par quarts l'acide ferrocyanhydrique par la potasse, j'ai obtenu, pour une molécule-gramme de cet acide, en solution très

étendue et vers 18°,6, les résultats suivants (1):

Première fr	actio	n,																				Cal 14,15
Deuxième	· . »	٠٠.						۰							 					 		13,86
Troisième	>>			2									۰		 		 1 8					14,07
Quatrième	>>							r						٠.				٠				14,10
Total, pour	H ⁴ F	e (7.	A	Z,	6 -	_	: 2	2]	6	gr		 									56,18(2)

» D'autre part, les neutralisations par tiers de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse et par la baryte, dans les mêmes conditions de dilution, m'ont fourni les nombres que voici :

	Neutralisation	Neutralisation
	par la potasse	par la baryte
	(vers 19°,6).	(vers 17°,4).
Première fraction	Cal 14,07	. Cal 14,08
Deuxième »	13,87	14,14
Troisième »	13,96	13,95
Total, pour $H^3 \operatorname{FeCO} \overline{\operatorname{CAz}}^5 = 217^{gr}$	41,90	42,17

- » Deux autres déterminations m'ont donné, pour la chaleur de neutralisation totale de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse, respectivement 42^{Cal} , 06 à 19° , 5 et 41^{Cal} , 98 à 19° , 1, Enfin, en neutralisant totalement le même acide par la baryte, j'ai trouvé 42^{Cal} , 42 à 18° , 7. On peut donc prendre, en moyenné, pour la chaleur de neutralisation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse, en solution très étendue et vers 19° , 4, le nombre 41^{Cal} , 98 et pour sa chaleur de neutralisation par la baryte, vers 18° , 42^{Cal} , 29.
- » Les déterminations calorimétriques qu'on vient de relater conduisent aux conclusions suivantes :
- » 1° L'acide carbonylferrocyanhydrique est un acide fort, au même titre que l'acide ferrocyanhydrique, car les neutralisations de ces acides par les bases fortes dégagent, en solutions très étendues et à la température ordinaire, environ 14^{Cal} par atome-gramme d'hydrogène neutralisé;

⁽¹⁾ Les détails de mes expériences calorimétriques devant être publiés dans les Annales de Chimie et de Physique, je n'en donne ici que le résumé.

⁽²⁾ M. Joannis a trouvé (Annales de Chim. et de Phys., 5° série, t. XXVI, p. 515; 1882) pour la chaleur de neutralisation totale de 1085 d'acide ferrocyanhydrique, par la potasse en solution, vers 11°,5, le nombre 27^{Cal},75 qui est voisin de la moitié de 56^{Cal}, 18, soit 28^{Cal}, 09.

» 2º La chaleur dégagée, par atome-gramme d'hydrogène, dans la neutralisation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse ou par la baryte étant la même, ou sensiblement, que celle obtenue avec l'acide ferrocyanhydrique, dans les mêmes conditions, il en résulte que la substitution, dans la molécule de ce dernier acide, d'un groupe CAzH divalent par du carbonyle n'a pas d'influence sensible sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent dans la molécule d'acide carbonylferrocyanhydrique formé. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur de nouvelles combinaisons de l'anhydride phosphorique avec le benzène. Note de M. H. GIRAN.

- « J'ai signalé, dans une Note parue antérieurement ('), l'existence d'une combinaison de l'anhydride phosphorique avec le benzène. L'étude de l'action réciproque de ces deux corps m'a fourni de nouveaux composés.
- » J'indiquais dans cette Note que, si l'on chauffe à 110°-120°, pendant plusieurs heures, un mélange d'anhydride phosphorique et de benzène (1 molécule de P²O⁵ pour 3 molécules de C⁵H⁶), on obtient un corps rouge brique, un peu soluble dans l'alcool, et que cette dissolution dans l'alcool, traitée par le carbonate de baryum ou l'éthylate de baryte, donne un sel dont la composition correspond à la formule

C6 H2 P8 O20 Ba2.

- » Ce serait le sel de baryum de l'acide, C⁶H²\equiv (P²O⁵H)⁴, que j'ai appelé acide benzène-tetradimétaphosphorique, et qui peut être considéré comme résultant de l'union de C⁶H⁶ + 4P²O⁵. Je n'ai pas encore pu isoler cet acide, qui est caractérisé seulement par un sel de baryum.
- » I. J'ai repris l'étude du composé rouge brique que l'on obtient, dans l'expérience précédente, en chauffant du benzène avec de l'anhydride phosphorique. Il est insoluble dans le benzène, dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il est très déliquescent et se dissocie rapidement à l'air libre. Le meilleur moyen de le conserver quelque temps consiste à le mettre dans un large tube de verre entre deux couches de kaolin bien sec, suivant la méthode imaginée par M. Recoura; le tube est ensuite soigneusement bouché. Dans ces conditions, le kaolin absorbe tout l'excès de benzène dont le produit est imprégné et, au bout de un jour ou deux, celui-ci s'est transformé en une poudre rouge brique.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXXVI, p. 592; 21 février 1898.

- » Cette poudre est très déliquescente et altérable à l'air. L'eau la décompose, en donnant de l'acide phosphorique et du benzène.
 - » L'analyse montre qu'on doit la représenter par la formule

» La constitution de ce corps pourrait s'expliquer en le considérant comme dérivé, par substitution, de l'acide dimétaphosphorique

et en le représentant par la formule développée

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ O \\ O \\ - C_{\ell} H_{2} \end{array}$$

ou, plus simplement,

Ce serait l'acide benzène-monodimétaphosphorique.

» Si l'on se reporte à l'expérience qui fait l'objet d'une Note précédente et que j'ai résumée au début de celle-ci, on voit que le sel de baryum obtenu dans cette expérience ne correspond pas du tout à l'acide d'où l'on est parti. Il y a lieu d'admettre que l'acide benzène-monodimétaphosphorique, très aisément dissociable à l'air libre, se dissocie aussi dans sa dissolution alcoolique en donnant du benzène et de l'acide benzène-tétradimétaphosphorique, qui serait stable dans ces conditions

$$4(C^6H^5 - P^2O^5H) = C^6H^2 \equiv (P^2O^5H)^4 + 3C^6H^6.$$

- » J'ai également essayé de caractériser l'acide benzène-monodimétaphosphorique par son sel ammoniacal.
- » Pour obtenir cette combinaison, on met l'acide dans un flacon avec un grand excès de benzène et l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec. On voit la masse s'épaissir et devenir jaune. On agite fréquemment le flacon, jusqu'à ce que le gaz ammoniac ne soit plus absorbé.
- » Le produit obtenu est jaune foncé. On peut le dessécher et le conserver dans un tube de verre entre deux couches de kaolin sec. Il est très déliquescent; l'eau le décompose, en donnant du phosphate d'ammonium et du benzène.
- » Sa décomposition répond à la formule $C^sH^s-P^2O^5AzH^s$. C'est donc le benzènemonodimétaphosphate d'ammonium.
 - » Quand on traite l'acide benzène-monodimétaphosphorique par des

dissolutions de soude, de potasse, d'ammoniaque, de carbonates de sodium, de potassium, etc., il se forme des précipités jaunes qui se décomposent rapidement sous l'action de l'eau. Ces précipités sont, sans doute, les benzène-monodimétaphosphates de sodium, de potassium, d'ammonium, etc., mais il est impossible de les recueillir.

- » II. Quand on chauffe le même mélange de benzène et d'anhydride phosphorique pendant plusieurs heures à une température plus élevée (200°-210°), il se forme un composé différent de celui que je viens de décrire. Ce nouveau corps est jaune. Il possède des propriétés analogues à celles de l'acide benzène-monodimétaphosphorique : il est solide, insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme; très peu soluble dans l'alcool. Il est très déliquescent, décomposable par l'eau, en benzène et acide phosphorique. On le conserve dans un tube de verre, entre deux couches de kaolin sec.
 - » L'analyse montre qu'il résulte de l'union de

» Sa constitution peut s'expliquer par la formule

c'est l'acide benzène-tridimétaphosphorique.

» Cet acide, placé dans un flacon en présence d'un grand excès de benzène et agité fréquemment, absorbe le gaz ammoniac en donnant un corps solide, jaune clair. Quand il n'absorbe plus de gaz, on le place entre deux couches de kaolin, dans un tube de verre. Au bout de quelques jours, quand la matière solide est bien débarrassée de l'excès de benzène qui l'imprégnait, on l'analyse. On trouve que sa composition répond à la formule

c'est le benzène-tridimétaphosphate d'ammonium.

- » L'acide benzène-tridimétaphosphorique, traité par des dissolutions de soude, de potasse, de carbonates de sodium, de potassium, etc., y produit des précipités jaune clair, rapidement décomposés par l'eau, et qui paraissent être les sels de sodium, de potassium, etc. de l'acide benzène-tridimétaphosphorique, mais que je n'ai pu isoler.
- » J'ai constaté que le toluène, le xylène, l'anthracène et d'autres carbures analogues s'unissent aussi à l'anhydride phosphorique, et plusieurs d'entre eux même à froid, pour donner des combinaisons qui paraissent du même genre que les précédentes, et dont je poursuis l'étude. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation des orthoquinones tétrachlorées et tétrabromées, en partant des gaïacols et vératrols tétrahalogénés correspondants. Note de M. H. Cousin, présentée par M. Moissan.

- « La découverte des premiers corps appartenant à la série de l'orthoquinone C'h'4O²(o = o en 1 et 2) est due à M. Zincke (¹), qui obtint les orthoquinones tétrachlorées et tétrabromées en partant des pyrocatéchines substituées correspondantes. En traitant, par exemple, une solution acétique de pyrocatéchine tétrachlorée C°Cl¹(OH)² par l'acide nitrique, celui-ci agit comme oxydant, enlève H² à la pyrocatéchine tétrachlorée et donne l'orthoquinone tétrachlorée C°Cl¹O².
- » J'ai eu l'idée d'appliquer la réaction de Zincke aux gaïacols et vératrols tétrahalogénés et j'ai constaté que dans tous les cas il y avait formation de ces mêmes orthoquinones.
- » Gaïacol tétrachloré. Je triture 105° de gaïacol tétrachloré C° Cl⁴ OCH³ OH avec 20°° d'acide acétique cristallisable et j'ajoute peu à peu 10°° d'acide azotique ordinaire; le mélange se colore en rouge foncé et bientôt il se dépose une poudre cristalline rouge; j'ajoute de l'eau peu à peu pour achever la précipitation et recueille le précipité que je dessèche dans le vide. Pour purifier le produit obtenu, je le dissous dans l'éther dans lequel il est très soluble; par évaporation spontanée, l'éther abandonne de gros cristaux rouge foncé sous une petite épaisseur, brun noir en masse.
- » L'aspect de ces cristaux est le même que celui de l'orthoquinone tétrachlorée C°Cl⁴O²; leur point de fusion 130° est identique à celui donné par Zincke pour C°Cl⁴O². Des analyses confirment ces données et montrent que le corps obtenu dans l'action de l'acide nitrique sur le gaïacol tétrachloré est bien l'orthoquinone tétrachlorée.
- » J'ai constaté que cette quinone donne facilement avec la benzine une combinaison moléculaire de formule C°Cl'O² + 3 C°H°. Cette combinaison cristallise en gros prismes allongés rouge vif; abandonnée à l'air, elle perd rapidement la benzine et il reste une poudre rouge violacé qui est l'orthoquinone tétrachlorée.
- » Vératrol tétrachloré. La réaction est plus difficile que dans le cas du gaïacol correspondant et l'acide nitrique ordinaire n'attaque pas à froid le vératrol tétrachloré. Si l'on chauffe au bain-marie un mélange de vératrol tétrachloré, acide acétique et acide nitrique, au bout de quelque temps le mélange se colore en rouge, mais la proportion de quinone formée est très faible. J'ai dù opérer de la façon suivante : 105° de vératrol tétrachloré sont finement pulvérisés et triturés avec 20° d'acide nitrique fumant; bientôt le mélange se colore en rouge foncé, il y a dégagement de

⁽¹⁾ Berichte, t. XX, p. 1777.

vapeurs rutilantes et peu à peu le tout se dissout. J'ajoute alors de l'eau et je traite par la benzine dans une boule à décantation: la solution benzénique évaporée laisse déposer les prismes caractéristiques de la combinaison de l'orthoquinone tétrachlorée et de benzine C⁶ Cl⁶ O²+3 C⁶ H⁶. Je décante les eaux-mères, je lave avec un peu de benzine et, après évaporation, j'obtiens une poudre que je purifie par cristallisation dans l'éther. Je me suis assuré, par l'étude des propriétés et par des analyses, que le corps formé par cette réaction était bien l'orthoquinone tétrachlorée C⁶ Cl⁶ O².

» Gaïacol tétrabromé. — J'ai opéré comme dans le cas du gaïacol tétrachloré; dans le mélange de gaïacol tétrabromé, acide acétique et acide nitrique ordinaire, il se dépose au bout de peu de temps une poudre brune qui est desséchée et purifiée par cristallisations dans le chloroforme. J'obtiens ainsi des cristaux aplatis, brun foncé, paraissant noirs vus en masse; leur point d'ébullition, 149°-150°, est celui de l'orthoquinone tétrabromée; des analyses confirment ces résultats.

» Vératrol tétrabromé. — Comme dans le cas du vératrol tétrachloré, j'emploie comme oxydant l'acide nitrique fumant; le mélange de vératrol tétrabromé et acide nitrique se colore bientôt en rouge foncé et le tout se dissout : j'ajoute de l'eau et j'extrais par le chloroforme. Les cristaux obtenus sont purifiés par une seconde cristallisation. J'obtiens ainsi de l'orthoquinone tétrabromée C⁶Br⁴O².

» Les rendements en orthoquinones, en partant des gaïacols halogénés, sont satisfaisants; il n'en est pas de même en partant des vératrols, car une grande partie des orthoquinones formées est détruite par l'action de l'acide nitrique fumant.

» Il résulte des faits que je viens d'exposer que l'acide nitrique saponifie d'abord les gaïacols et vératrols tétrachlorés et tétrabromés, et les transforment en pyrocatéchines substituées : celles-ci sont alors oxydées et donnent les quinones correspondantes.

» Je me propose d'étudier cette réaction dans le cas des autres gaïacols et vératrols halogénés, ainsi que des éthers correspondants des autres diphénols. »

PHYSIOLOGIE MÉDICALE. — Un cas d'hémiplégie hystérique guéri par la suggestion hypnotique et étudié par la Chronophotographie. Note de M. G. Marinesco, présentée par M. Marey.

« Une femme de 28 ans, mariée à 15 ans, était sujette à divers accidents nerveux et à des syncopes, quand elle éprouvait des émotions. Le 5 août de cette année, à propos d'une discussion avec son mari, elle fut prise d'un tremblement de la moitié droite du corps, puis d'un mutisme absolu, suivi d'une nouvelle syncope. Au réveil, le mutisme persistait et la malade présentait une hémiplégie du côté droit. La parole revint, mais l'hémiplégie persista sans qu'il y eût, cependant, déviation de la face.

» Au commencement de septembre, l'hémiplégie persistait, quoiqu'à un degré moindre; le bras droit n'avait que des mouvements restreints; la main, tout en conservant le mouvement des doigts, ne développait aucune pression sensible au dynamomètre. A la jambe, sensation d'engourdissement et de fourmillement; les mouvements de flexion du genou et de la cheville étaient à peu près abolis.

- » Hémianesthésie sensitivo-sensorielle du côté droit; abolition du réflexe plantaire, conservation du réflexe rotulien et des réflexes tendineux du membre supérieur.
- » Intelligence conservée, très vive même. Il s'agissait donc bien d'une hémiplégie hystérique.
- » La façon dont marchait cette malade répondait bien aux caractères que Todd et Charcot ont assignés à l'hémiplégie hystérique. J'en ai voulu fixer les phases par la Chronophotographie. Les fig. 1 et 2 correspondent à cette marche pathologique.

Fig. 1.



Jambe malade au levé; première phase du pas.

» Or, comme les cas de ce genre sont de ceux qui peuvent guérir par la suggestion, je mis cette femme en état d'hypnotisme et lui suggérai l'idée que ses membres n'étaient plus engourdis et qu'elle pouvait marcher.

Fig. 2.



Jambe malade au levé; seconde phase du pas.

- » La malade, effectivement, a recouvré la marche, et sa guérison s'est maintenue jusqu'à ce jour, c'est-à-dire depuis deux mois, avec disparition successive de tous les stigmates hystériques.
- . » L'étude chronophotographique de la marche après guérison est représentée $fig.\ 3.$
 - » J'essayerai d'analyser, d'après ces figures, les caractères de la marche hystérique C. R., 1899, 2° Semestre (T. CXXIX, N° 23.)

que l'œil ne peut apprécier directement, et qui diffèrent sur quelques points de la description donnée par Todd.

» Et d'abord, pour faciliter cette analyse, au lieu de considérer le pas du physiologiste, c'est-à-dire la série des mouvements exécutés pendant le temps où l'un des

Fig. 3.



Marche après guérison.

pieds, partant d'une attitude, revient à cette même attitude, je n'envisage, avec P. Richer, qu'un demi-pas. Dans la série des mouvements que fait l'un des pieds pour aller se placer devant l'autre, je distingue, dans leur ordre de succession, les phases suivantes : 1° période de double appui, les deux pieds posant sur le sol; 2° pas postérieur, partie de l'oscillation du membre depuis son départ jusqu'à : 3° passage du pied par la verticale; puis le pied, achevant son oscillation, exécute : 4° le pas antérieur.

- » Dans toute son oscillation, le pied du côté paralysé garde la même attitude (fig.1), à cause de l'immobilité de l'articulation tibio-tarsienne; parfois, cependant, quand le pied quitte le sol, le talon se soulève un peu avant la pointe. Dans le reste de son oscillation, le pied malade rase le sol par une sorte de glissement. Au moment du passage du pied oscillant par la verticale, la jambe portante est manifestement fléchie.
- » Le tronc se penche en avant et s'incline du côté de la jambe portante au début de l'oscillation, puis, au moment du passage par la verticale, se redresse à peu près complètement.
- » Quand la jambe malade appuie sur le sol (fig. 2), la jambe saine oscillante est légèrement fléchie comme dans la marche normale, au moment où le pied va se détacher du sol, le talon se relève d'une manière sensible, tandis que la pointe est abaissée; la deuxième partie de l'oscillation est plus brève que la première, ce qui est l'inverse de ce que l'on observait dans la fig. 1.
- » Le tronc se porte en avant et continue à s'incliner après le passage de la jambe saine par la verticale; il ne s'incline que faiblement du côté de la jambe malade portante,
- » La fig. 3 montre la marche de la malade après guérison; on y trouve les caractères de la marche normale; cette figure, rapprochée des précédentes, est bien propre à faire saisir les caractères de la marche hémiplégique.
 - » L'examen des figures chronophotographiques montre que le type de

la marche des hémiplégiques hystériques est sensiblement plus compliqué que celui que les cliniciens admettent d'après Todd. La malade ne traîne pas simplement la jambe paralysée, mais le transport de ce membre se fait péniblement et est secondé par les inclinaisons du tronc en avant et latéra-lement. En outre, dans l'appui sur le membre malade, la jambe saine accomplit très rapidement la seconde phase de son oscillation. »

ZOOLOGIE. — Observations biologiques sur le Peripatus capensis Grube.

Note de M. E.-L. BOUVIER, présentée par M. A. Milne-Edwards.

- « Parmi les formes zoologiques qui servent d'intermédiaire entre deux grands groupes du règne animal, les *Peripatus* méritent, au point de vue de l'intérêt scientifique, d'être rangés au premier rang. Arthropodes par leur chitine, par leur vaisseau dorsal et par leurs trachées, ils se rattachent aux Vers par le reste de leur organisation et, de la sorte, relient l'un à l'autre, deux immenses embranchements. Les études, jusqu'ici entreprises, ont fait largement connaître l'organisation et le développement de ces curieux animaux, mais l'étude systématique de leurs affinités propres n'a jamais été suffisamment abordée et l'on ne connaît guère davantage l'ensemble de leurs caractères biologiques. Je serai en état, très prochainement, de combler la première de ces lacunes; quant à la seconde, je m'efforcerai de la faire disparaître partiellement dans la Note que je présente aujour-d'hui.
- » Les observations suivantes se rapportent au *Peripatus capensis* Grube dont M. Raffray, notre Consul au Cap, m'a obligeamment communiqué un exemplaire vivant, il y a plus d'un mois. Enveloppé dans la mousse où il avait probablement vécu, l'animal a bien supporté le voyage; je le conserve dans ce milieu où il paraît se trouver à merveille, pourvu que l'on y entretienne une atmosphère suffisamment humide. J'emploie, dans ce but, le cristallisoir couvert et muni d'un récipient à eau, qu'un de mes plus aimables correspondants, M. A. Deudy, a utilisé avec succès.
- » J'ai toujours vu le Péripate ramassé et à demi enroulé dans un plan, quand je soulevais la mousse où il se trouve. Une fois sorti de son gîte et baigné par la lumière, il quitte bientôt cet état de torpeur, effectue des mouvements en divers sens, se contourne et soulève la partie antérieure de son corps, comme pour explorer l'espace. Ces mouvements sont, à coup sûr, provoqués par la lumière, car le Péripate est un animal extraordinai-

rement lucifuge. Après les mouvements lents dont j'ai parlé plus haut, on le voit s'allonger considérablement, puis se mettre en marche et fuir, aussi rapidement que possible, dans un sens directement opposé à celui des rayons lumineux. Quand on retourne le plateau sur lequel il se trouve pour le remettre en face de la lumière, on voit le Péripate s'arrêter brusquement, soulever la partie antérieure de son corps, contracter ou allonger ses antennes et donner toutes les marques d'une impression désagréable; après quoi, l'animal fait demi-tour et, à grands pas, se dirige en sens opposé. Dans sa marche, il explore continuellement l'espace avec ses antennes et, à de fréquents intervalles, leur fait toucher le sol. Le jour, l'animal ne se dirige pas avec les yeux ou, du moins, ceux-ci ne paraissent pas capables de distinguer les objets qu'on en approche; les antennes, par contre, sont beaucoup plus sensibles et s'écartent devant une pointe, même avant d'avoir été touchées. On pourrait dire qu'à la lumière le Péripate se comporte comme s'il était aveugle; mais cette expression ne serait pas des plus exactes; l'animal, en effet, perçoit la lumière avec ses yeux et, quand ces derniers sont couverts, il ne cesse de s'agiter et de se diriger en tous sens. L'appareil de vision lui sert par conséquent de guide, non pas pour s'orienter dans le milieu, mais, comme on l'avait observé déjà, pour fuir la lumière au plus vite.

- » Dans tous ses mouvements, le Péripate donne bien plus l'impression d'un Ver que d'un Arthopode; il se contracte ou s'allonge démesurément comme une Sangsue, s'enroule parfois à la manière d'un Lombric ou se tord en spirale autour d'un brin de mousse; en même temps, des ondulations vermiformes se propagent en divers points de son corps.
- » Sa marche est des plus curieuses. Les pattes d'une même paire se meuvent simultanément dans le même sens, et les pattes de deux paires consécutives s'éloignent d'abord au maximum pour se rapprocher ensuite, presque jusqu'au contact. Du reste, toutes les pattes du corps ne se déplacent pas ensemble dans la même direction; elles sont en retard les unes sur les autres d'avant en arrière, de sorte que si l'on suppose le corps divisé en une série de couples de paires de pattes, on ne voit pas les pattes de tous les couples s'éloigner ou se rapprocher en même temps. Les pattes de la paire postérieure, d'ailleurs rudimentaires, restent constamment sans usage.
- » Le mécanisme de la marche n'est point celui qu'avait supposé Gaffron, car les griffes des pieds jouent un rôle important dans la fonction locomotrice. Quand l'animal déplace en avant une de ses pattes, il la soulève très

légèrement, la fait glisser sur les arceaux des soles et relève le pied avec les griffes qui le terminent; la patte une fois arrivée au terme antérieur de sa course, on voit le pied s'abaisser et sa griffe s'implanter dans le support; le Péripate trouve de la sorte un point d'appui qui lui permet de se tirer en avant. On observe très bien l'impression des griffes dans un graphique au noir de fumée; on peut, d'ailleurs, la voir se produire très distinctement quand on examine l'animal à la loupe. Sur une plaque de verre inclinée à 45°, le Péripate glisse et tombe; grâce à ses griffes, il peut marcher dans toutes les positions, et même le dos en bas, sur une plaquette de bois ou de carton.

» L'animal est suffisamment patient; néanmoins, il finit par s'irriter quand on l'excite et projette alors, par ses tantacules céphaliques, le liquide muqueux dont ont parlé la plupart des auteurs. Ce liquide ressemble tout à fait au sérum sanguin des Arthropodes mais, plus que lui, se coagule rapidement à l'air. On n'y voit pas d'éléments figurés. M. Kennel pense, à juste titre, qu'il sert à capturer les proies; comme on vient de le voir, il joue aussi un rôle dans la défense de l'animal.

» On ne sait rien du régime des Péripates, mais M. Kennel suppose, non sans raison, qu'il doit être carnassier. Je ne crois pas toutefois que ces animaux se nourrissent de vers de terre ou de cloportes, car j'ai placé mon exemplaire, pendant plusieurs jours, au voisinage immédiat de ces êtres et je n'ai pas vu qu'il leur ait fait le moindre mal. D'ailleurs, je continue ces observations et je ne désespère pas d'arriver quelque jour à des résultats plus positifs. »

BOTANIQUE. — Sur la fécondation hybride de l'albumen. Note de M. Hugo de Vries, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Les belles recherches de MM. Nawaschine et Guignard ont établi que le tube pollinique des Angiospermes contient deux spermatozoïdes, dont l'un sert à la fécondation de l'oosphère, tandis que l'autre se fusionne avec le noyau central du sac embryonnaire. Ce noyau, qui est le générateur de l'albumen, est donc fécondé en même temps que l'oosphère elle-même.

» Pour le cas d'une fécondation hybride, on peut déduire de ces observations que l'albumen sera hybridé tout aussi bien que le jeune embryon. Mais ordinairement les albumens manquent de caractères qui pourraient déceler leur origine mixte. Parmi les rares exceptions à cette règle, se

trouve le Maïs sucré, variété ou sous-espèce de Maïs, dont l'albumen, au lieu de se remplir d'amidon, se gonfle de sucre. Ce caractère se trahit à l'œil nu sur les épis mûrs parce que les graines, en se desséchant, diminuent de volume, se rident et deviennent transparentes.

- » En croisant le Maïs sucré avec un Maïs ordinaire à amidon, on verra donc directement sur les épis si l'albumen est hybridé ou non. Et dans le premier cas on aura une preuve expérimentale et macroscopique en faveur de la conclusion tirée de la découverte de la fécondation de l'albumen. Cette découverte deviendra, par ce moyen, d'une démonstration très facile.
- » Le Maïs sucré qui a servi pour mes expériences est une variété très pure, dite blanche. Ayant acheté des graines, j'ai fait pendant deux années une expérience de contrôle. En 1898, j'avais environ quarante exemplaires et, en 1899, je possédais par leurs graines une seconde génération de soixante plantes, qui donnaient soixante-sept épis pleins de graines, lesquelles toutes, sans aucune exception, étaient sucrées. Il est donc évident que les plantes déstinées à mon expérience et issues du même lot originel de graines auraient donné des épis purs de graines sucrées, si je les avais fécondées par leur propre pollen.
- » La fécondation hybride a eu lieu au mois d'août 1898. Au commencement de ce mois, avant la floraison, j'avais coupé la plus grande partie de chaque inflorescence mâle. Lorsque les stigmates sortirent de leurs bractées, je les saupoudrai de temps en temps avec du pollen d'un Maïs à amidon, mais sans empêcher tout à fait la fertilisation par le pollen provenant des branches inférieures de leurs propres inflorescences mâles.
- » La récolte donna dix épis plus ou moins grands et bien couverts de graines. Chaque épi portait les deux sortes de graines, la majeure partie à amidon, comme le père, les autres à sucre, comme la mère. Ces dernières étaient évidemment dues à l'autofécondation, ce dont je me suis assuré, du reste, en en semant une partie en 1899 : elles reproduisirent la variété sucrée tout à fait pure.
- » Les graines amylacées étaient des hybrides, aussi bien dans leur albumen que dans leur embryon. L'albumen avait tout à fait le caractère du père, bien rempli d'amidon et sans trace visible de sucre, d'un blanc de craie à l'intérieur, et d'une surface lisse et sans rides. Il est évident que ces propriétés paternelles lui avaient été communiquées par le second spermatozoïde du tube pollinique.
- » La présence d'un certain nombre de graines autofécondées et sucrées sert à démontrer l'origine de ces épis; si je les avais fertilisés exclusivement

par le pollen de l'autre variété, toutes leurs graines auraient été amylacées, et ils ne se seraient pas distingués visiblement des épis ordinaires à amidon.

- » Il reste à prouver la nature hybride des embryons de ces graines. Dans ce but, j'en ai semé une partie en 1899, et j'ai laissé se féconder les plantes par leur propre pollen. Il y avait trente-deux plantes qui donnèrent trente-cinq épis riches en graines. Tous ces épis étaient de nature mixte. Environ un quart des graines étaient sucrées, les trois autres quarts étaient amylacées. Les premières étaient revenues au caractère de la grand'mère, les dernières montraient celui du père et du grand-père. Le nombre des graines fertiles variait pour la plupart de ces épis entre trois cents et quatre cents.
- » Les graines amylacées de mes épis croisés de 1898 étaient donc bien des hybrides capables, comme tant d'autres hybrides, de reproduire les types de leurs deux parents. Il est nécessaire de remarquer qu'il n'y avait sur tous ces épis aucune graine intermédiaire, moitié sucrée, moitié amylacée. De telles graines ne se trouvaient pas non plus sur les épis croisés de 1898.
- » Quand on cultive une variété de Maïs à sucre, à côté d'une variété à amidon, le vent peut transporter une partie du pollen de la dernière sur les stigmates de la première. En s'ajoutant aux faits énoncés plus haut, ceci nous explique pourquoi l'on rencontre de temps en temps des épis sucrés contenant quelques graines amylacées. Il est évidemment très facile de se procurer de tels épis, et l'on a alors entre les mains une démonstration frappante, quoique accidentelle, de la mémorable découverte de MM. Nawaschine et Guignard. »

MINÉRALOGIE. — Les minéraux du Crétacé de l'Aquitaine. Note de M. Ph. GLANGEAUD, présentée par M. Michel Lévy.

- « On ne s'était pas occupé, jusqu'ici, de l'étude minéralogique des sédiments crétacés du bassin de l'Aquitaine. Cette Note est une première contribution destinée à combler cette lacune.
- » Les minéraux constitutifs du Crétacé de l'Aquitaine sont assez nombreux. Ce sont sensiblement les mêmes que ceux qui ont été observés dans le bassin de Paris. Nous ne pouvons donner ici la répartition géogra-

phique et géologique de chacun d'eux : c'est donc un résultat brut que nous présentons.

- » D'une façon générale les sédiments cénomaniens, coniaciens, santoniens, campaniens, maestrichtiens sont relativement détritiques. Ils présentent ce caractère d'autant plus accentué que l'on se rapproche davantage du sud du département de la Dordogne, du Lot et du Lot-et-Garonne.
- » Par contre le Turonien est très riche en dépôts chimiques et zoogènes (Calcaires à Rudistes) dans le nord-ouest du bassin; vers le sud-est, ces dépôts sont également remplacés, en grande partie, par des sédiments détritiques.
- » Les barres récifales, parfois très étendues, formées par les Rudistes dans l'Aquitaine, manquent totalement dans le bassin de Paris où ces organismes ne se montrent qu'à l'état sporadique.
- » En revanche la Craie, si abondante dans ce dernier bassin, fait presque totalement défaut dans le second, sauf en quelques points de l'Angoumien.
- » Il n'existe pas non plus de niveaux phosphatés dans l'Aquitaine; on en trouve, au contraire, d'assez importants dans le bassin de Paris. Faut-il rapprocher ce fait de ce que, dans cette dernière région, le Crétacé est relativement riche en Vertébrés fossiles, tandis qu'ils sont extrêmement rares dans l'Aquitaine? La corrélation ne paraît pas absolument évidente.
- » L'étude micrographique du Crétacé de l'Aquitaine m'a fourni les résultats suivants :
 - » La silice est d'origine organique, chimique et détritique.
- » L'opale, qui constitue les spicules d'éponges, est assez abondante à certains niveaux (Santonien, Campanien). Elle se montre parfois sous forme de petits globules provenant en partie de la dissolution des spicules d'éponges et des coquilles de radiolaires.
- » La calcédoine est très fréquente, mais très variée dans sa modalité. Tantôt elle imprègne, localement ou uniformément, les roches et les transforme en véritable gaizes, tantôt elle remplace l'opale des spicules d'éponges, ou le carbonate de chaux de la coquille de certains fossiles. On l'observe également sous forme de sphérulites à croix noire. Elle provient de la dissolution des éléments siliceux (spongiaires, radiolaires). Assez fréquemment la silicification s'est faite par l'eau qui a lessivé les sables ou les argiles les surmontant.
- » Une évolution plus complète de la silice donne naissance à de petits cristaux de quartz (quartz secondaire).
- » A part les calcaires à rudistes et quelques calcaires grenus et suboolitiques, la plupart des roches observées renferment du quartz détritique, sous forme de grains

plus ou moins arrondis ou d'esquilles à angles émoussés. Dans un grand nombre de ces cas, ces grains ont été brisés, probablement sous l'influence des mouvements ayant plissé le Crétacé.

- » Les silex sont nombreux dans le Santonien et le Campanien. J'ai observé du quartz tapissant les cavités de certains d'entre eux, qui sont ainsi transformés en véritables druses. C'est là un produit ultime de l'évolution de la silice.
 - » Les débris de feldspaths (plagioclases) sont rares et très décomposés.
- » La calcite d'origine organique constitue presque exclusivement certaines roches (calcaires de l'Angoumien inférieur à Biradiolites lumbricalis). Les calcaires grenus sont formés presque en totalité par des rhomboèdres de calcite, parfois volumineux.
 - » L'existence de la dolomie est très locale.
- « La glauconie est absente dans la presque totalité du Turonien et du Cénomanien. Elle est répandue, au contraire, dans le Santonien et le Campanien : 1° elle existe sous forme de grains isolés, homogènes ou granuleux, avec ou sans inclusions (calcite); 2° elle moule les cavités des foraminifères et les loges des bryozoaires; elle est alors associée généralement à la pyrite; 3° elle s'est déposée dans les clivages du mica blanc; 4° on l'observe parfois sous forme de grains nettement polychroïques, avec clivages et mâcles offrant l'aspect des assemblages microscopiques du microcline ou de certains grenats.
- » La pyrite est très répandue dans le Sénonien, dont les sédiments presque tous gris bleu, dans la profondeur, sont imprégnés de cette substance qui accompagne presque toujours la glauconie dans les calcaires.
- » La magnétite se présente sous forme de grains irréguliers, rarement elle est octaédrique.
- » Le *mica blanc* est fort abondant dans le Coniacien, le Santonien et le Campanien, principalement sur la bordure du Massif central. Il est visible à l'œil nu en beaucoup de points. Je ne l'ai observé ni dans le Cénomanien, ni dans le Turonien.
- » Le *mica noir* est une rareté. Peut-être ce minéral a-t-il participé, dans une certaine mesure, à la formation de la glauconie.
 - » Les échantillons examinés renferment de belles inclusions de zircon.
- » C'est dans le Sénonien, principalement dans le Sénonien de la Dordogne, que se trouve presque exclusivement la tourmaline.
 - » Elle est relativement fréquente.
- » Le zircon est également développé dans la même région et aux mêmes niveaux. Plusieurs préparations m'ont montré jusqu'à huit cristaux de zircon présentant les inclusions caractéristiques de ce minéral, parfois les clivages a^1 et h^1 .
- » Le rutile, la brookite, l'anatase ont une répartition analogue à celle du zircon et de la tourmaline, mais ils sont infiniment plus rares.
- » Le phosphate de chaux ne se présente que sous forme de grains dans le Santonien et le Campanien. Parfois il constitue une légère couche autour des loges de foraminifères.
- » Le gypse se rencontre en beaux cristaux (formes ma^3g^1) de plusieurs centimètres de long, dans les lignites du Cénomanien inférieur et de l'Angoumien supérieur de la Dordogne.

- » En résumé, c'est dans le Sénonien que se montrent la presque totalité des minéraux que je viens de signaler; le Cénomanien ne renferme guère que du quartz, de la pyrite (argiles) et localement du gypse. Le Turonien est l'étage le plus pauvre au point de vue minéral, il est en grande partie calcaire.
- » On peut, il me semble, établir de la façon suivante les différences surtout pétrographiques existant entre le Crétacé de l'Aquitaine et le Crétacé du bassin de Paris :

Bassin de l'Aquitaine.

Pas ou peu de craie.

Calcaires grenus et subcolitiques très développés.

Calcaires à Rudistes (barres récifales).

Roches peu glauconieuses.

Pas de niveaux phosphatés.
(Débris vertébrés très rares).

Niveaux saumâtres (Cénomanien inférieur,
Angoumien supérieur).

Lignites et gypse.

Bassin de Paris.

Craie abondante.

Calcaires grenus et suboolitiques rares.

Pas de calcaires à Rudistes (Rudistes sporadiques).

Roches relativement très glauconieuses. Plusieurs niveaux phosphatés importants (Vertébrés assez fréquents).

Pas de niveaux saumâtres.

Ni lignites, ni gypse.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Sur l'histoire de la vallée du Jiu (Karpates méridionales). Note de M. E. DE MARTONNE, présentée par M. A. de Lapparent.

- « Le Jiu présente un des cas les plus curieux de vallée perçant toute une chaîne de montagnes. On a déjà cherché à l'expliquer soit par une fracture (Lehmann, Mrazec), soit par l'érosion régressive (Inkey). Ayant étudié en août 1898 et octobre 1899 la plus grande partie du Jiu, le bassin de Petroseny et le bassin de Hatzeg, j'ai été amené à constater un certain nombre de faits géologiques et topographiques qui ne peuvent s'expliquer qu'en assignant au Jiu une histoire plus compliquée.
- » La partie des Karpates traversée par le Jiu est constituée presque exclusivement par les Schistes cristallins formant plusieurs anticlinaux et synclinaux orientés est-ouest, dont l'axe subit un abaissement sensible sur le trajet de la vallée. Ce fait, déjà signalé par M. Murgoci, est particulièrement net à Lainici où les schistes à chloritoïde et les quartzites de la formation

de Schéla apparaissent pincés dans un pli aigu au fond de la gorge, tandis qu'ils s'étalent en un synclinal aplati sur les hauteurs d'Alaunu. La vallée du Jiu n'est donc pas d'origine récente (Inkey) mais suit une très ancienne ligne de dislocation. D'autre part, l'énergie de l'érosion, la fréquence des éboulis, la présence de marmites d'une conservation parfaite à 30^m ou 40^m au-dessus du niveau du fleuve témoignent cependant de la jeunesse de la vallée actuelle. Une série de terrasses dans le roc, parfois surmontées d'al-luvions, permettent de reconstituer un fond de vallée très large dont la hauteur varie entre 30^m et 100^m au-dessus du lit de la rivière. Le point le plus haut de ces terrasses se trouve en amont de Lainici près de Païus. Il semble qu'on ait là un ancien partage des eaux.

- » Des lambeaux de calcaire considérés comme jurassique par M. Mrazec surmontent çà et là le massif primitif, formant sur les bords de la vallée des escarpements dominant les pentes régulières des Schistes cristallins (Pārete, Pietrile Albe). A l'ouest du Jiu ils se multiplient de plus en plus jusqu'à la Cerna. Ce sont les restes d'une couverture continue de calcaire mésozoïque qui subit des dislocations correspondant à celles de son soubassement cristallin, et qui s'étendait comme lui jusqu'au Danube avant l'affaissement de la plaine valaque, se rattachant d'ailleurs au nord aux massifs cristallins maintenant isolés au nord de Petroseny.
- » C'est sur cette surface faiblement inclinée vers le sud que dut s'établir le cours primitif du Jiu. La vallée ne tarda pas à devenir un cañon comme toutes les vallées qui, à l'heure actuelle, traversent les lambeaux de ce calcaire affaissés sur le bord des Karpates, si bien qu'au moment du soulèvement de cette partie de la chaîne (Crétacé supérieur) le fleuve, prisonnier de sa vallée profondément encaissée, dut continuer à creuser son lit dans les Schistes cristallins. (Cette explication pourrait peut-être s'appliquer à plus d'une vallée semblable à celle du Jiu.)
- » Au début du Tertiaire, le Jiu avait déjà une vallée assez profondément creusée dans les Schistes cristallins à 100^m au-dessus de son lit actuel. A la fin de l'Oligocène ou au début du Miocène commencent les phénomènes de tassement qui font naître une série de dépressions d'origine tectonique sur le bord des Karpates. Le bassin de Petroseny et le bassin de Hatzeg se forment alors sur le versant nord. Les couches à Cerithium margaritaceum et les lignites indiquent qu'ils ont été occupés par des lagunes sans communication possible avec le versant sud des Karpates. Il y eut donc à ce moment dislocation du réseau fluvial du Jiu. C'est par le défilé de Merisor que devaient arriver dans le bassin de Petroseny les eaux saumâtres du

bassin de Hatzeg. Celui-ci resta à l'état de lac jusqu'au Sarmatique, alors que le bassin de Petroseny n'offre pas de couches plus récentes que le Burdigalien. Les deux rivières, dont la réunion à Livazény forme le Jiu actuel, dateraient donc du Miocène inférieur, mais elles coulaient alors par Merisor vers le nord-ouest. A Livazény se jetait un torrent venant de Päïus. Ainsi s'explique l'établissement d'une ligne de partage des eaux dans l'ancienne vallée karpatique du Jiu.

» C'est à la fin du Tertiaire que le cours du Jiu s'est établi définitivement tel que nous le trouvons maintenant, sous l'influence de deux phénomènes : le soulèvement du bassin de Petroseny et la formation sur le versant sud des Karpates de dépressions analogues à celles du versant nord.

» Le soulèvement du bassin de Petroseny est rendu sensible par l'importance de la terrasse de cailloutis qui s'étend de Petroseny à Livazény et par le fait que la rivière est entaillée jusqu'au Tertiaire.

» Les dépressions qui longent le pied des Karpates en Oltenie (Valachie occidentale) ont été signalées par M. Mrazec sous le nom de dépression subkarpatique. En réalité on a affaire à une série de dépressions séparées, de profondeur et d'étendue très variables, remplies de terrasses de cailloutis du Pliocène supérieur et dominées au sud par une rangée de collines tertiaires que traversent les rivières en des vallées souvent étroites. L'origine de ces dépressions, qu'on n'a pas cherché à expliquer, nous paraît être tectonique. En effet, elles correspondent à une zone où l'érosion est rarement descendue plus bas que les cailloutis pliocènes et quaternaires, comprise entre deux zones où la roche en place paraît seule dans le fond de la vallée.

» La plus importante de ces dépressions est celle traversée par le Jiu et au centre de laquelle se trouve Tîrgu-Jiu (230^m). Sa formation a eu pour conséquence de donner à l'ancien Jiu décapité assez de force érosive pour reconquérir son cours supérieur aux dépens du fleuve de Petroseny. Une nouvelle dislocation du réseau fluvial s'ensuivit dans la vallée de Merisor. La ligne de partage des eaux entre Merisor et Banitza est si peu marquée à l'heure actuelle qu'il suffirait d'un soulèvement de 10^m pour que le ruisseau de Banitza s'écoulàt vers Merizor et Hatzeg. De plus on trouve, juste sur cette ligne de partage, une nappe de cailloutis de schistes cristallins, dont la présence serait bien difficile à expliquer si l'on admettait que le drainage de la région a toujours été le mème qu'à l'heure actuelle. »

GÉOLOGIE. — Sur les vestiges d'une ancienne forteresse vitrifiée, au bourg de Saint-Sauveur, dans la vallée supérieure de la Dore (Puy-de-Dôme). Note de M. J. USELADE. (Extrait.)

- a Le bourg de Saint-Sauveur, situé dans la vallée supérieure de la Dore, ne compte qu'une douzaine de maisons, échelonnées le long d'un chemin vicinal reliant cette commune à celle de Saint-Alyre. La Dore, peu large à cet endroit, décrit une sorte d'S, au centre de laquelle est jeté un pont métallique. Près de ce pont, s'élève une butte de gneiss, de forme irrégulièrement conique, n'offrant à son sommet qu'une surface relativement faible, mais dont la base, beaucoup plus large, se trouve presque entièrement baignée par la Dore qui la contourne.
- » Le dessus de cette butte est à peu près plat, recouvert de gazon, parsemé de quelques pins rabougris, avec, ça et là, des tas de pierres, des blocs épars de granit ou de gneiss. A la cassure, ces blocs ont une teinte d'un blanc grisâtre avec des stries noires, ce qui pourrait, à première vue, les faire ranger dans la série des roches trachytiques. Mais un examen plus approfondi montre que ces moellons doivent leur couleur pierre de deuil à l'action d'un feu intense auquel on a dû les soumettre.
- » Ce sont des roches gneissiques ou granitiques, dont les éléments, sous l'influence de la chaleur, se sont modifiés, déterminant ainsi le métamorphisme de la roche. A la surface, ces pierres sont recouvertes d'un enduit vitreux, noirâtre, ressemblant au verre employé par la Compagnie fermière des eaux de Vichy dans la fabrication de ses bouteilles.
- » J'ai recueilli et étudié de nombreux échantillons de ces blocs; j'ai multiplié mes visites à la butte, et j'ai été amené à cette conclusion que je me trouvais en présence des derniers vestiges d'une de ces anciennes forteresses vitrifiées, de ces châteaux de verre, comme il en existe beaucoup en Ecosse et comme il en a été rencontré quelques-uns en France.
- » Des considérations d'un ordre plus général militent, d'ailleurs, en faveur de cette assertion. D'abord la configuration du pays, couvert de forêts sur une très grande étendue et où il était facile de se procurer le bois nécessaire à la vitrification de l'édifice. Puis la position du lieu, position imprenable grâce à l'inaccessibilité du dyke de rochers et à la rivière qui forme autour de lui un fossé naturel.
- » De plus, la plate-forme qui surmonte la butte est connue, dans le pays, sous le nom patois de *Châtevé*, qui signifie vraisembablement *Château-Vieux*, dénomination qui a dû se transmettre d'un siècle à l'autre.
- » Enfin, l'entrepreneur qui a établi la route traversant Saint-Sauveur et coupant un angle de la butte de *Châtevé* m'a affirmé avoir extrait, à cet endroit, au cours des travaux de terrassement, il y a quatorze ou quinze ans, un grand nombre de blocs analogues à ceux que j'ai recueillis moi-même.
- » J'ai la conviction qu'il y a eu en Auvergne des forteresses vitrifiées et que la butte de Saint-Sauveur a soutenu un de ces étranges édifices, qui n'ont pu être construits qu'à une époque très reculée, à l'aurore de la civilisation. »

M. Aperu adresse, de Constantinople, une Note relative à un « moyen de destruction des rats à bord des bateaux ». Ce projet consisterait dans l'emploi du gaz carbonique, que l'on ferait dégager à fond de cale. Il serait particulièrement utile dans les temps d'épidémie de peste, puisqu'il est reconnu que les rats contribuent puisamment à la propagation du fléau.

A 5 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

M. B

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 27 NOVEMBRE 1899.

Notice sur les travaux de Chimie de M. GEORGES LEMOINE. Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 fasc. in-4°.

Les vieux arbres de la Normandie, étude botanico-historique, par HENRI GADEAU DE KERVILLE. Fasc. 4. J.-B. Baillère et fils, 1899; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

A la conquête du Ciel! Contributions astronomiques de F.-C. DE NASCIUS, en 15 Livres. Livre II, fasc. 3. Nantes, R. Guist'hau, 1899; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Beginselen der scheikunde door Dr M.-C. Schuyten. Antwerpen, 1899; I fasc. in-8°.

An account of the Deep-sea Brachyura collected by the Royal Indian Marine Survey ship « Investigator », by A. Alcock. Calcutta, 1899; 1 fasc. in-4°. (Presented by the trustees of the Indian Museum.)

Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechnische Serie, I. Lieferung. Bern, 1899; 1 fasc. in-4°.

R. Universita romana. Scuola d'applicazione per gl'ingegneri. Annuario per l'anno scolastico 1899-1900. Roma, 1899; 1 sasc. in-24.

Almanach der kaisertichen Akademie der Wissenschaften. XLVIII. Jahrgang, 1898. Wien, 1898; 1 vol. in-12.

Rapporto annuale dello I. R. Osservatorio astronomico-meteorologico di Trieste, per l'anno 1896. Vol. XIII. Trieste, 1899; 1 fasc. in-4°.

Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften: Mathematischnaturwissenschaftliche Classe. Bd. LXV-LXVII, 1898-99. Wien, 1898-99; 4 vol. in-4°.

Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series A, Vol. CXCII. Series B, Vol. CXCI. London, 1899; 2 vol. in-4°.

Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. CVII. Band, Jahrgang 1898. Wien, 1898; 12 fasc. in-8°.

Bulletin mensuel du Magnétisme terrestre de l'observatoire royal de Belgique, par L. Niesten. Janvier-février-mars 1899. Bruxelles, 1899; 1 fasc. in-24. Bergens museums Aarbog 1899. 1ste Hefte. Bergen, 1899; 1 fasc. in-8°.

The journal of the British astronomical Association. Vol. X, nº 1. London, 1899; 1 fasc. in-8°.

Anales del Instituto y observatorio de Marina de San Fernando, publicados por don Juan Viniegra. Seccion 1º. Observaciones astronomicas. Año 1893. San Fernando, 1899; i vol. petit in-4º.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 DÉCEMBRE 1899.

Les roches et leurs éléments minéralogiques, par Ed. Jannettaz; 3° édition, entièrement revue et augmentée, avec 2 cartes géologiques, 21 planches chromolithographiques et 322 figures. Paris, J. Rothschild, 1900; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Éditeur.)

A propos de l'Ours miocène de la Grive-Saint-Alban (Isère), par CLAUDIUS GAILLARD. Lyon. impr. A. Rey, 1899; I fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Graminées. Descriptions, figures et usages des Graminées spontanées et cultivées de France, Belgique, Iles Britanniques, Suisse, par T. Husnot; p. 73-92, pl. XXV-XXXIII. Athis (Orne), T. Husnot, 1896-99; 1 fasc. in-f°. (Hommage de l'Auteur.)

Annuaire de la Société météorologique de France. 47° année, 1899, janvierjuin. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'observatoire astronomique, magnétique et météorologique de Toulouse. T. III, renfermant une partie des travaux exécutés, de 1884 à 1897, sous la direction de M. B. BAILLAUD. Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Maurice Lœwy.)

Régions polaires, par J. de Schokalsky, avec deux cartes dressées par l'Auteur. (En russe. Extrait du dernier Volume de la grande Encyclopédie russe.) S. l. n. d.; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. de Lapparent.)

Ueber die Temperatur der Insekten nach Beobachtungen in Bulgarien, von

P. Bachmetjew. Mit 5 Figuren im Text. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1899; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Rafinarea petroleului crud si manufactura diferitelor producte comerciale din petroleul crud in Statelele-Unite ale Americei, de Victor-S. Gutzu, inginer. Bucuresci, Carol Göbl, 1898; 1 fasc. in-8°.

Studii geologice si paleontologice din Carpatii sudici, de D' IOAN SIMIONESCU. I-III. Bucuresci, Carol Göbl, 1898-99; 2 fasc. in-8°.

Fauna cretacica superiora de la Urmös (Transilvania), de Dr Ioan Simionescu. Bucuresci, Carol Göbl, 1899; 1 fasc. in-8°.

Transactions of the Clinical Society of London. Vol. XXXII. London, Longmans, Green and Co, 1899; 1 vol. in-8o.

Acta mathematica. Zeitschrift, herausgeg. v. G. MITTAG-LEFFLER. 22: 3, 4. Stockholm, Berlin, Paris, 1898-99; 2 fasc. in-4°. (Offert par M. Hermite au nom de M. Mittag-Leffler.)

Publicationen der Sternwarte der Eidg. Polyteknikum zu Zürich. Band II; herausgeg. v. A. Wolfer. Zürich, Friedrich Schulthess, 1899; 1 fasc. in-4°.

Publicationen für die internationale Erdmessung. Die astronomisch-geodätischen Arbeiten der k. und k. militär-geographischen Institutes in Wien. Bande XIII-XV. Wien, 1899; 3 fasc. in-4°.